Chemie.

Natur und Bedeutung der flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Ernst Kracht
aus Sterkrade.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin 1929.

Dekan: Herr Prof. Dr. Ettlinger.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Bömer.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1928.

Sonderabdruck aus Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel Bd. 57, H. 5.

Natur und Bedeutung der flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel.

Ende 1926 ist eine Arbeit von J. König und W. Schreiber[1]) über „Die flüchtigen Stoffe der Nahrungsmittel" erschienen; diese hatte als flüchtige Stoffe ergeben: Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan — alle drei sind schon vorher von Niemann und Rubner erkannt —, ferner Phosphor bezw. Phosphorwasserstoff und Aldehyde, unter denen bisher Form-, Acet- und Butylaldehyd ermittelt wurden. Die ersten drei flüchtigen Stoffe ließen keine Beziehungen zu dem Vitamingehalt der Nahrungsmittel erkennen. Dagegen werden Milch, Eigelb, Lebertran, grüne Gemüse u. a., welche beim Erhitzen flüchtige Phosphorverbindungen abspalten, nach den Tierversuchen allgemein als reich an dem Wachstums-Vitamin A und dem antirachitischen Vitamin D (nach anderen auch Vitamin E genannt) bezeichnet. Die Verfasser erblicken daher in den Lipoiden, d. h. in den Phosphatiden und den Sterinen die Träger für die Vitamine A und D. Für das wasserlösliche Wachstums-Vitamin B und das antiskorbutische Vitamin C kommen dagegen anscheinend die Verbindungen in Betracht, die beim Erhitzen Aldehyde abspalten. Denn einerseits liefern z. B. feinstes Weizenmehl und Kochreis (geschälter Reis), die als frei von Vitaminen bezeichnet werden, beim Erhitzen auch keinen flüchtigen Formaldehyd und andere reduzierende Stoffe nur in sehr geringer Menge, andererseits spalten diejenigen Nahrungsmittel, die wie die Gemüsearten und Obstfrüchte nach den Tierversuchen besonders reich an Vitamin B und C sind, beim Erhitzen auch viel und bedeutend mehr Aldehyde ab als hieran arme Nahrungsmittel. J. König und W. Schreiber halten daher die Vitamine für labile und ungesättigte Verbindungen, d. h. Verbindungen mit doppelter Bindung, die im Tierkörper besondere Reaktionen auslösen und dabei ebenso wie außerhalb des Tierkörpers beim Aufbewahren, Erhitzen usw. in ihre Komponenten zerfallen und ihre vitaminöse Wirkung einbüßen.

Ehe die angestellten neuen Untersuchungen mitgeteilt werden, mögen hier jedoch erst noch verschiedene Untersuchungen Erwähnung finden, die zu dieser Frage in naher Beziehung stehen, insofern als sie sich einerseits auf das Verfahren des Nachweises andererseits auf die Natur und Beschaffenheit der Vitamine beziehen.

---

[1]) Vergl. J. König, Chem.-Ztg. 1926, **50**, 932. — J. König und W. Schreiber, Zeitschrift f. Unters. d. Lebensmittel 1927, **53**, 1 und Biochem. Zeitschr. 1927, **184**, 105.

H. Vollmer[1]) behauptet auf Grund von Versuchen, daß eine Reihe von organischen Stoffen (Lebertran, Olivenöl, Leinöl, Erdnußöl, Terpentinöl u. a.) auf die photographische Platte wirken, wenn die Schichtseite der Platte zugekehrt ist. Die Wirkung auf die Platte wird durch vorherige Bestrahlung der Stoffe mit ultraviolettem Licht verstärkt; hierdurch können nicht aktive Stoffe, wie Holz, Sägespäne wirksam gemacht werden. Die Wirkung des Lebertrans wird durch Kochen, nicht durch Erwärmen auf 100° zerstört. Merkwürdigerweise sollen Milch, Eier, frische Gemüse, Citronen- und Karottensaft nicht aktiviert und soll die Wirkung durch Reduktionsmittel (Formaldehyd, schweflige Säure) aufgehoben werden. Der Photoeffekt ist eine Wirkung des aktiven Wasserstoffs. Stets stark aktiv ist nach H. Vollmer Wasserstoffsuperoxyd. Alle schon in unbestrahltem Zustande aktiven Stoffe enthalten von vorneherein Wasserstoffsuperoxyd; solche, die erst durch Bestrahlung aktiv werden, bilden sekundär beim Zerfall der Oxydationserzeugnisse Wasserstoffsuperoxyd. Alle antirachitisch wirksamen Stoffe sind photoaktiv, indes soll, da das per os gegebene Wasserstoffsuperoxyd nicht antirachitisch wirkt, nur derjenige Sauerstoff für die antirachitische Wirkung in Frage kommen, welcher aus der intramolekularen Anlagerung an ungesättigte organische Verbindungen frei wird. In einer weiteren Mitteilung rechnet H. Vollmer[2]) im Gegensatz zu den ersten Untersuchungen auch bestrahlte Milch ebenso wie Lebertran, bestrahltes Cholesterin und Olivenöl sowohl zu den photoaktiven als auch zu den antirachitisch wirksamen Stoffen, während Lavendelöl, Cedernöl, Eucalyptusöl, bestrahlte Ölsäure, bestrahlte Leinölsäure u. a. wohl photoaktiv, aber nicht antirachitisch wirken, wenn sie einer Rachitis erzeugenden Kost zugesetzt werden.

Dieses war zu erwarten und ist natürlich, weil Stoffe, welche selbst keine knochenerzeugenden Stoffe enthalten, nicht antirachitisch wirken können, wenn sie nicht wenigstens katalytisch wirksam sind, was bei den zuletzt aufgeführten bestrahlten Stoffen zweifellos nicht der Fall ist.

P. Niederhoff[3]) hat im Widerspruch mit H. Vollmer's Versuchen nachgewiesen, daß die Wirkung von Lebertran und Adrenalin auf die photographische Platte nicht eintritt, wenn man eine Quarzplatte zwischenschaltet. Die photographische Wirkung wird daher nicht durch Strahlen, sondern rein chemisch durch Vorgänge stofflicher Natur hervorgerufen.

J. Ktizenecky[4]) behauptet, daß viele tierische und pflanzliche Fette die photographische Platte aus einer bestimmten Entfernung schwärzen und diese Eigenschaft durch ultraviolette Bestrahlung gesteigert, oder bei Fetten, welche ursprünglich diese Eigenschaft nicht besitzen, neu hervorgerufen werden kann. Die Aktivität wird durch Temperaturen über 200° aufgehoben, soll aber durch Bestrahlung wieder hervorgerufen werden können.

Nach unseren Beobachtungen wirken außer Phosphor auch Aldehyde auf die photographische Platte.

Über die Bildung von Vitamin durch Bakterien berichten W. Kollath und Leichtentritt[5]). Das Wachstum von Influenza-Bazillen wird durch viele Bakterien auf schwachprozentigem Blutnährboden stark gefördert; außerdem gehören die meisten Darmbakterien zu den wachstumfördernden Bakterien. Kollath und Leichtentritt prüften daher die Frage, ob bestimmte Darmbakterien auf vitaminfreien Nährböden für sich Vitamine zu erzeugen imstande sind, oder ob es dazu eines Vitamingehaltes in den Nährböden bedürfe. Sie fütterten zu dem Zweck Meerschweinchen mit einer Nahrung (Hafer und Trockenmilch, beide sterilisiert), die Skorbut erzeugte, und dazu verschiedene Darmbakterien von gesunden Meerschweinchen. Der Skorbut wurde hierdurch aber nicht verhindert; die Bakterien hatten auf dem Nährboden (Nähragar) keine Vitamine gebildet.

Die Influenza-Bazillen bedürfen außer den Nährbodenbestandteilen eines vitaminähnlichen Faktors V und eines eisenhaltigen Faktors X, die gemeinsam im Blut und in Pflanzen vorkommen. Unbestrahltes Kaliumferrocyanid wirkt nicht auf das Bakterienwachstum; bestrahltes dagegen befördert das Ammenwachstum (Neisser'sche Form), mit der Bestrahlungsdauer zunehmend. Das bestrahlte Eisensalz vermag aber niemals für sich allein Wachstum von Influenza-Bazillen auf festem Nährboden hervorzurufen, sondern es ist dazu noch immer die Tätigkeit der Pflanzenzelle erforderlich. Die Bildung eines unorganischen Vitamins, wie sie Baudisch und Welo[6]) behaupten, findet nicht statt. Durch Bestrahlung von Manganchlorür lassen sich gleiche Ergebnisse erzielen. Beim Zusatz von Lecithin zu einem nur den Blutfaktor X (eisenhaltigen Faktor X) enthaltenden Nährboden wurde die Graßberger'sche Form des Ammenwachstums (II) deutlich verstärkt, beim Zusatz von bestrahltem Kaliumferrocyanid und Lecithin die Neisser'sche Form des Ammenwachstums (III). Die Wirkung

[1]) Biochem. Zeitschr. 1926, **172**, 467; 1926, **173**, 389 u. 467: 1926, **176**, 84.
[2]) Klin. Wochenschr. 1927, **6**, 17.
[3]) Biochem. Zeitschr. 1926, **176**, 478.
[4]) Ber. ges. Physiol. 1927, **38**, 528.
[5]) Zentralbl. Bakteriol. I. Abt., 1926, **97**, 119; 1926, **100**, 97.
[6]) Naturwissenschaften 1925, **13**, 749.

des Lecithins wird aber nicht durch eine von ihm ausgehende Strahlung hervorgerufen, sondern es kommen dafür nur gasförmige Stoffe, nämlich Aldehyde in Betracht. Denn bestrahltes Cholesterin rötet bei Tageslicht und Sauerstoffzutritt deutlich Endoagar, zeigt also Aldehydreaktion und eingeengte Pflanzenextrakte, die vitaminähnliche Stoffe enthalten, zeigen dieselbe Reaktion. Die in Wasser löslichen Phosphatide besitzen eine hohe Oberflächenspannung, und wegen dieser Eigenschaft und besonderer chemischer Affinitäten sollen sie die Stoffe in die Zellen überführen, indem unter dem Einfluß des Lichtes hochwirksame Aldehyde abgespaltet werden können.

Die vielen früheren Untersuchungen über die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf das Cholesterin haben weitere Bearbeitung gefunden. J. C. Drumond[1]) hat aus dem unverseifbaren, nicht digitoninfällbaren Anteile des Lebertrans durch Destillation unter 1—2 mm Druck eine vitaminhaltige Fraktion vom Siedepunkt 180—200° erhalten, die bei Ratten eine wachstumfördernde Wirkung zeigte und ein höherer ungesättigter Alkohol zu sein schien.

A. Windaus[2]) hat für die Aktivierung des Cholesterins durch Bestrahlung mit ultravioletten Licht eine neue Erklärung gegeben. Er nimmt in den Nahrungsmitteln eine Vorstufe des antirachitischen Vitamins an, ein Provitamin, das an sich unwirksam ist, aus dem aber durch Bestrahlung ein Heilstoff entstehen soll. Derselbe Vorgang soll sich auch in der bestrahlten Haut der Ratten abspielen.

Im Lebertran ist augenscheinlich von vorneherein antirachitisches Vitamin vorhanden, während sich in den meisten Nahrungsmitteln fast ausschließlich die an sich unwirksame Vorstufe, das Provitamin, findet, das erst durch Bestrahlung aktiviert werden muß. Frühere Beobachtungen haben zu der Ansicht geführt, daß die Sterine als solche das antirachitische Provitamin darstellen. Der Sauerstoff spielt bei der Aktivierung des Cholesterins keine Rolle; denn die Aktivierung gelingt auch, wenn das Cholesterin in Petroläther, in Paraffinöl oder im Vakuum bestrahlt wird. Zahlreiche neutrale Oxydationsprodukte des Cholesterins, unter anderen Cholesterinoxyd, Cholesterinozonid, Cholestenon, Cholestandiol, Cholestanol sind unbestrahlt wie bestrahlt unwirksam.

Nur ein sehr kleiner Teil des Cholesterins erleidet bei der Ultraviolettbestrahlung eine Änderung. Ein halbstündig im Vakuum bestrahltes Cholesterin erweist sich physiologisch als sehr wirksam, ist aber in seinem Schmelzpunkt, seinem optischen Drehungsvermögen und seiner Zusammensetzung nicht verändert; der einzige nachweisbare Unterschied gegenüber unbestrahltem physiologisch unwirksamen Cholesterin besteht darin, daß die bei diesem zwischen 280—300 mμ vorhandene ultraviolette Absorption stark abgeschwächt ist. Windaus meint, daß das Cholesterin unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes eine Isomerisation oder Polymerisation erleidet, daß das Cholesterin zu einem geringen Teile in ein energiereicheres Isomeres umgewandelt wird, das sich vielleicht wieder in das gewöhnliche Cholesterin zurückverwandelt. Doch die von Windaus hergestellten Isomeren des Cholesterins, das Allo-Cholesterin und das β-Cholesterin, sowie die auf chemischem Wege gereinigten Phytosterine und das chemisch gereinigte Cholesterin selbst besitzen, weder bestrahlt noch unbestrahlt, irgendwelche antirachitische Wirkung.

Diese Versuche weisen deutlich darauf hin, daß die Behauptung von der Identität des Cholesterins mit dem Provitamin irrtümlich ist. Die krystallisierten Sterine sind selbst nicht das Provitamin, wie genaue quantitative Messungen der Ultraviolettabsorption ergaben — die Messungen wurden von Prof. Pohl ausgeführt — sondern enthalten diesen durch sein Ultraviolettspektrum und seine physiologische Aktivierbarkeit gekennzeichneten Stoff nur als geringe Verunreinigung. Durch die Messungen der Ultraviolettabsorption kann das Provitamin qualitativ und seine quantitative Anreicherung mit großer Genauigkeit bestimmt werden. So war es durch die optische Methode möglich, nachzuweisen, daß sich beim Umkrystallisieren des Cholesterins aus Essigester das Provitamin in den schwer löslichen Fraktionen anreicherte, ebenso bei der Hochvakuumdestillation des Cholesterins.

Das Provitamin ist ungesättigt; denn wird das provitaminhaltige Cholesterin vorsichtig mit Wasserstoff hydriert, so verliert das Gesamtmaterial die physiologische Wirkung. Das Provitamin wird von Oxydationsmitteln, besonders von Kaliumpermanganat, viel leichter angegriffen als Cholesterin, auch gegen Sauerstoff und Ozon ist es empfindlicher. Während Cholesterin und Sitosterin durch Brom in Dibromadditionsprodukte übergeführt werden, aus denen die Sterine mit Zinkstaub unverändert regeneriert werden können, wird das Provitamin unter denselben Bedingungen vollständig zersetzt. Das Provitamin absorbiert selektiv in viel langwelligerem Ultraviolett als das Cholesterin. Aus allen diesen Befunden scheint mit großer Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß das Provitamin ein stärker ungesättigtes Sterin ist als Cholesterin, vielleicht ist es ein dem Cholesterin in geringen Mengen beigefügtes Dehydrocholesterin.

---

[1]) Ber. ges. Physiol. 1926, **37**, 99; Chem. Zentralbl. 1927, I, 1179.

[2]) Chem.-Ztg. 1927, **51**, 113; Nachrichten ges. Wissensch. Göttingen 1926, **175**; Chem. Zentralbl. 1927, I, 1976.

Die Phytosterine mit zwei Doppelbindungen sind durch Bestrahlung nicht aktivierbar; dagegen wird das Ergosterin, ein Phytosterin aus Hefe und Pilzen mit drei Doppelbindungen, wie das Provitamin durch Brom irreversibel zerstört und liefert die gleiche Farbreaktion. Eine Ergosterinlösung 1 : 600000 in absolutem Alkohol gibt bis in alle Einzelheiten genau dasselbe Ultraviolettabsorptionsspektrum wie eine 1%-ige nur physikalisch gereinigte Cholesterinlösung. Unter der Voraussetzung, daß Ergosterin und Provitamin identisch sind, enthält das Cholesterin $^1/_{60}$ % Provitamin. Reines provitaminfreies Cholesterin mit $^1/_{60}$ % Ergosterin vermischt, ergab ein Produkt, das sich weder in Krystallform, noch durch Schmelzpunkt, Drehungsvermögen oder analytische Zusammensetzung von Cholesterin unterschied. Optisch verhält sich aber dieses Gemisch genau wie das durch Umkrystallisieren gereinigte Cholesterin; auch die Ausbleichung mit ultraviolettem Licht erfolgt genau in derselben Art und Zeit bei beiden Präparaten. In der Dosis von 0,002 mg hat bestrahltes Ergosterin, ebenso bei 0,001 mg eine sichere Heilwirkung bei der rachitischen Ratte hervorgerufen. Eine tausendfache Überdosierung schadet nicht. Aus den Versuchen schließt A. Windaus, daß Ergosterin oder ein Sterin, das in seinem Absorptionsspektrum und in seiner physiologischen Wirkung mit dem Ergosterin übereinstimmt, das antirachitische Provitamin ist.

Das Provitamin ist in der mit Digitonin fällbaren Cholesterinfraktion enthalten und steht dem Ergosterin in den chemischen Eigenschaften nahe. Die Fällbarkeit des Ergosterins nimmt durch Bestrahlung immer mehr ab und hört vollständig auf, wenn das Provitaminspektrum verschwunden ist. Auch das Vitamin des Lebertrans ist durch Digitonin nicht fällbar.

Diese Mitteilungen von A. Windaus sind dann von R. Pohl[1]) durch seine spektrophotometrischen Messungen mit Hilfe des lichtelektrometrischen Photometers von Elster und Geitel ergänzt worden. R. Pohl ist der Ansicht, daß die Änderung, welche das Cholesterin durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfährt, nicht auf chemischem, sondern auf physikalischem Vorgange beruht und ähnlich dem Vorgange ist, den er in Gemeinschaft mit Gudden beim Diamanten beobachtet hat. Sein Absorptionsspektrum ist nicht beständig, sondern erfährt unter dem Einfluß absorbierten Lichtes eine Änderung, eine „Erregung“ derart, daß der Absorptionskoeffizient im Gebiete der kurzen Wellenlinien sinkt, dagegen im Gebiete der längeren Wellenlinien steigt. Als Ursache dieser Änderung bezw. „Erregung“ wird nicht eine photochemische Umwandlung, sondern eine Verlagerung nicht elektrisch abgespaltener Elektronen angesehen.

Durch die ultraviolette Bestrahlung des Cholesterins geht der Absorptionskoeffizient bei 280 mμ auf die Hälfte herunter; weil aber hierbei nach A. Windaus höchstens wenige Promille umgesetzt sein können, so nimmt R. Pohl in dem aktivierbaren Cholesterin nur eine winzige Beimengung, wenige Milligramme eines unbekannten Stoffes, eine Art „Farbstoff“ an, an dem sich die Ausbleichung durch ultraviolettes Licht vollzieht, und der das eigentliche Provitamin bildet. Cholesterine, welche diesen unbekannten Stoff, den „Farbstoff“, nicht besitzen oder durch zerstörende Behandlung — durch Bromierung oder Salzsäure-Anlagerung — verloren haben, sind wirkungslos gegen ultraviolette Bestrahlung. Andererseits läßt sich der „Farbstoff“ durch Fraktionierung im Hochvakuum oder durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Essigsäure anreichern.

Den vermuteten „Farbstoff“ konnte Windaus dann in einem natürlichen Sterin, nämlich dem Ergosterin der Hefe, nachweisen. Die winzige Menge von 0,001 mg Ergosterin in Lösung zeigte einen sechsmal höheren Absorptionskoeffizienten als eine 1%-ige Lösung von einem alten Cholesterin. Auf 6000 Cholesterin-Moleküle kommt erst 1 „Farbstoff-“ oder 1 Ergosterin-Molekül. Das Ergosterin ist das gesuchte Provitamin. Durch seine Bestrahlung erhält man das Absorptionsspektrum des beim photochemischen Umsatz entstandenen D-Vitamins. Für die Aktivierung des Ergosterins ist Magnesiumfunkenlicht besonders wirksam.

Wie bedeutungsvoll diese Ermittlungen von Windaus und Pohl in wissenschaftlicher Hinsicht auch sein mögen, über die Frage der Natur und Wirkung der in den Nahrungsmitteln wirklich vorhandenen Vitamine geben sie keinen Aufschluß, worauf J. König und W. Schreiber[2]) schon hingewiesen haben. Denn zunächst nimmt man jetzt außer dem antirachitischen Vitamin in den menschlichen Nahrungsmitteln noch 5—6 andere Vitamine an, und diese wirken, wenn die Nahrungsmittel in der richtigen Mischung und Menge genossen werden, schützend oder Mangelkrankheiten heilend, ohne daß sie vorher mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden müssen. Auch kann das bestrahlte Provitamin nur indirekt, nur katalytisch wirken, denn zum Aufbau des Körpers, besonders der Knochen gehören in erster Linie Stickstoff, Phosphor und Kalk. Rachitis tritt nur vorwiegend auf, wenn dem Körper zum Aufbau der Knochen in der Nahrung entweder Phosphorsäure und Kalk oder einer der beiden Stoffe nicht in genügender Menge zugeführt werden. Die Sterine enthalten aber ebensowenig wie das bestrahlte Provitamin die Knochenbaustoffe. Wenn letzteres also Rachitis heilen soll, so kann es nur in der Weise wirken, daß es bei Bestrahlung der Haut

[1]) Naturwissenschaften 1927, **15**, 433.
[2]) Biochem. Zeitschr. 1927, **184**, 105.

infolge Nervenreizes aus dem Körpervorrat Phosphorsäure und Kalk — Stickstoffverbindungen für die Bildung des Knochenleimes sind meistens genügend im Körper vorhanden — so frei macht oder bei Einführung mit der Nahrung die Ausnutzung der an sich zu geringen Mengen Phosphorsäure und Kalk so erhöht, daß sie zum Aufbau der Knochen ausreichen. Das durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht hergestellte künstliche antirachitische Vitamin wird daher in akuten Fällen von Knochenerkrankungen willkommene Dienste leisten können, in chronischen Fällen aber wird es sich empfehlen, neben ihm eine Nahrung zu verabreichen, die ausreichende Mengen Phosphorsäure und Kalk enthält.

P. György[1]) hat zwar schon nachgewiesen, daß bestrahltes Ergosterin (E. Merck) in täglichen Dosen von 0,0025 mg, gelöst in 0,1 ccm Olivenöl, den Ausbruch der experimentellen Rattenrachitis zu verhüten vermag, während 0,1 ccm unbestrahltes Olivenöl je Tag den Verlauf der Rattenrachitis unbeeinflußt läßt. Die therapeutischen Versuche bei Kindern führten zu einer vollständigen Bestätigung der Rattenexperimente. Bestrahltes Ergosterin, in täglichen Dosen von 1—4 mg, vermag sowohl die floride, unkomplizierte Rachitis, als auch die Tetanie zur völligen klinischen und blutchemischen Heilung zu bringen. Auch bei Osteomalacie bewirkte das bestrahlte Ergosterin einen raschen Rückgang der Beschwerden.

Diese Versuche schließen aber nicht aus, daß das bestrahlte Ergosterin auch hier nur katalytisch gewirkt hat.

In gleichem Sinne äußert sich P. Reyher[2]) hierüber, wie folgt: Die Behauptung, daß die Rachitis eine Lichtmangelkrankheit ist und durch Ultraviolettbestrahlung allein, unabhängig von jeder Ernährung geheilt werden könne, ist keine feststehende Tatsache. Reyher hält die Überprüfung der Frage, ob die Rachitis nicht mehr wie jetzt üblich als eine Ernährungsstörung aufzufassen und daher in erster Linie durch eine Ernährungstherapie zu heilen ist, bei der die Bestrahlungstherapie mehr einen unterstützenden Charakter hat, für notwendig.

Fr. Holtz[3]) hat ebenfalls günstige Wirkungen mit bestrahltem Ergosterin erzielt. Eine tägliche Gabe von 0,01 mg bestrahlten Ergosterins in Oliven- oder Paraffinöl heilte rachitische Ratten in 2—3 Wochen, und eine tägliche Gabe von nur 0,001—0,002 mg schützt Ratten bei einer Rachitisdiät vor Erkrankung. Holtz erwähnt aber ausdrücklich, daß sich die Heilung im Steigen des säurelöslichen Serumphosphorsäurespiegels und Einsetzung einer lebhaften Verkalkung des Knochengewebes zeigt. Da das bestrahlte Ergosterin selbst weder Kalk noch Phosphorsäure enthält, so müssen diese Knochenbaustoffe durch das bestrahlte Ergosterin wohl indirekt an anderen Stellen oder aus anderen Verbindungen frei gemacht werden.

Holtz glaubt, daß das Ergosterin wegen seiner dreifachen Doppelbindung besonders reaktionsfähig sei. Eine 10 Minuten lange Bestrahlung mit Magnesiumlicht durch eine kleine Funkenstrecke wirkt so günstig wie eine stundenlange Bestrahlung mit einer Quecksilberbogenlampe. Das aus dem Ergosterin hergestellte Vitamin ist aber, wie Holtz angibt, äußerst leicht oxydierbar, sodaß es durch Lagerung an der Luft oder in wässeriger Lösung schnell zerstört wird.

Über die Bedeutung des Lebertrans als vitaminhaltiges Nährmittel liegen noch verschiedene Arbeiten vor.

Nach Golding, Soamer und Zilva[4]) erhöht Grünkohl in der Winternahrung der Kühe den Gehalt an Vitamin A, nicht aber an Vitamin D, Beigabe von Lebertran erhöht dagegen den Gehalt der Kuhmilch an beiden Vitaminen.

Jones, Steenbock und Nelson[5]) geben an, daß Lebertran 10—20-mal mehr Vitamine enthält als Butter; der antirachitische Faktor D im Lebertran soll sich zu dem in der Butter wie 1 : 200 verhalten und für das normale Wachstum eine größere Rolle spielen als das Vitamin A.

Das hängt wohl damit zusammen, daß Lebertran auch erheblich mehr Lecithin und Cholesterin enthält als Butter. Nach Hess und Weinstock[6]) soll Pufferfischöl (Öl aus der Leber von Spheroides maculatus) 15-mal stärker wirken als der beste Lebertran.

Enteiweißtes Milchfett liefert, wie F. Rohr und O. Schultz[7]) behaupten, durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein ebenso wirksames und dabei wohlschmeckendes Antirachiticum. — Rattenrachitis wurde daher durch bestrahltes Milchfett in 9 Tagen fast, in 20 Tagen völlig geheilt. — Auch gegen Menschenrachitis hat es sich trotz mancher entgegenstehenden heilungswidrigen Faktoren gut bewährt; zur Heilung genügen täglich 15 g, die direkt oder mit Milch vermischt genommen werden können.

---

[1]) Klin. Wochenschr. 1927, **6**, 580; Chem. Zentralbl. 1927, I, 2750.
[2]) Klin. Wochenschr. 1926, **5**, 2391.
[3]) Deutsche med. Wochenschr. 1927, **53**, 708.
[4]) Biochem. Journal 1927, **20**, 1906; Chem. Zentralbl. 1927, I, 2210.
[5]) Journ. Metabol. Res. 1924, **6**, 169; Chem. Zentralbl. 1927, I, 2211.
[6]) Proc. Soc. exp. biol. and med. 1926, **23**, 407; Ber. ges. Physiol. 1927, **37**, 569.
[7]) Klin. Wochenschr. 1927, **6**, 846.

Wenn man bedenkt, daß Milchfett nicht nur Cholesterin, sondern auch Lecithin und sonstige Phosphatide enthält, so ist die antirachitische Wirkung des ultraviolett bestrahlten, enteiweißten Milchfettes sehr wohl erklärlich. F. Rohr und O. Schultz fanden zwar, daß bei rachitischen Kindern 8 g ultraviolett bestrahltes Eigelb so gut heilend wirkten wie 15 g unbestrahltes Eigelb. In Tierversuchen aber zeigte sich, daß die Tiere bei rachitogener Nahrung durch Zulage von unbestrahltem Eigelb gerade so gut von experimenteller Rachitis frei bleiben wie durch bestrahltes Eigelb [1]).

Daß auch die Menge von Kalk und Phosphorsäure und ihr Verhältnis zueinander von Einfluß ist, hat Grace Medes [2]) nachgewiesen. Er ernährte Ratten mit schwankenden Mengen von Phosphorsäure und Kalk in der Nahrung und beobachtete dabei folgende Wachstums-Erscheinungen:

Tabelle 1.

Diät	In der täglichen Nahrung		Erscheinungen	Verhältnis von P : Ca im Skelett
	Phosphor	Calcium		
1. Normale	302 mg	414 mg	normale	normales
2. Abnorme	1044 „	19 „	Osteoporose ohne Rachitis	0,72
3. Desgleichen . . .	124 „	372 „	schwere Rachitis	0,6

Bei der Diät 2 war die absolute Menge an Phosphor und Calcium im Skelett nur wenig, bei der Diat 3 dagegen stark herabgesetzt.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Windaus und Pohl schließen T. Haffner und P. Pulewka [3]) in einer Arbeit über Photoaktivierung des Lebertrans in gleicher Weise wie früher E. Tiede und P. Reyher [4]), daß seine Aktivierung durch (1—4-stündige) Sonnenbestrahlung unbedingt bei Anwesenheit von Sauerstoff vor sich geht, daß dagegen die Beeinflussung der photographischen Platte nicht an das Vorhandensein von Sauerstoff zwischen Lebertran und Platte gebunden ist. Die Aktivität soll wochenlang anhalten, durch Kochen aufgehoben, aber durch erneute Belichtung wiederhergestellt werden. Durch letztere entsteht ein Peroxyd, das sich durch die Jodkaliumreaktion oder noch besser mit der Guajakprobe (in Chloroformlösung) nachweisen läßt. Die Reaktion geht der Stärke der Photoaktivität des Lebertrans parallel. Die Stoffe, welche die Peroxydreaktion liefern, lassen sich mittels eines Luft- oder Kohlensäurestromes aus dem Lebertran austreiben und in der Vorlage nachweisen, wobei die Photoaktivität des Lebertrans abnimmt; diese beruht daher auf flüchtigem Peroxyd. Der absolute Gehalt von selbst stark photoaktivem Lebertran ist nur gering, peroxydhaltiger Äther und Wasserstoffsuperoxyd sind äußerst photoaktiv, Chloroform und Alkohol dagegen nicht und sind auch nicht aktivierbar. Ebenso können Blut und Gewebe durch Sonnenlicht selbst nicht nach dem Trocknen photoaktiv werden, wohl aber Auszüge aus tierischem Gewebe mittels Alkohol und Chloroform. Fluorescierende Farbstoffe wie Eosin sind ebenfalls inaktiv und auch durch Sonnenlicht nicht aktivierbar.

Die Oxydation von Jodkalium-Thiosulfat durch Sauerstoff verläuft bei gewöhnlicher Temperatur und in wässeriger Flüssigkeit ohne Mitwirkung von Licht bei Anwesenheit von photoaktiviertem Lebertran stark beschleunigt; nicht aktivierter ist unwirksam. Man darf daher von den peroxydierten Lipoiden auch in biologischen Vorgängen oxydaseartige Reaktionsbeschleunigung erwarten.

Wokes und Willimott [5]) teilen mit, daß das Vitamin A des Lebertrans durch Wärme bei starker Durchlüftung umso schneller zerstört wird, je höher die Temperatur ist; bei 88° in 105, bei 98° in 75, bei 108° in 50, bei 125° in 30 Minuten vollständig — gemessen durch die Färbung von Blau nach Grün mit Arsen- und Antimontrichlorid; ohne Durchlüftung ist die Zerstörung stark verzögert; sie soll, wie auch Wokes und Willimott annehmen, durch ein flüchtiges organisches Peroxyd verursacht werden.

V. Grafe [6]) stellt die Vitamine auf die gleiche Stufe mit den Enzymen und Hormonen, welche als Katalysatoren und harmonisierende Agenzien eine überragende Rolle spielen, und glaubt, was auch J. König und W. Schreiber ausgesprochen

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 1927, **53**, 1255.
[2]) Proc. Soc. exp. biol. and med. 1926, **23**, 679; Ber. ges. Physiol. 1927, **37**, 570.
[3]) Klin. Wochenschr. 1926, **5**, 2119; Chem. Zentralbl. 1927, I, 3104.
[4]) Naturwissenschaften 1926, **14**, 741.
[5]) Biochem. Journ. 1927, **21**, 419; Chem. Zentralbl. 1927, II, 451.
[6]) Naturwissenschaften 1927, **15**, 513; Biochem. Zeitschr. 1925, **159**, 444 u. 1926, **177**, 16.

haben, daß die Vitamine in naher Beziehung zu den Phosphatiden stehen. Grafe stützt sich auf die wichtigen Versuche von Hanstein Cranner[1]), welche ergeben haben, daß alle Pflanzenzellen bei gewöhnlicher Temperatur ein Dialysewasser mit stark vitaminoider Wirkung abgeben, welches Phosphor und Stickstoff enthält. Durch fraktionierte Fällung mit Aluminiumsalzen lassen sich Vitamine von verschiedener Wirksamkeit erhalten, sodaß z. B. die eine Fällung ein Antiskorbuticum enthält. Es handelt sich hierbei aber, wie Grafe meint, nicht um native Phosphatide, sondern um Stoffe, die den letzteren nahestehen und die je nach der Art der Fällung ein verschiedenes Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff besitzen und deren Wirkung mehr durch physikalische als durch chemische Eigenschaften bedingt ist. Sie lassen sich durch chemische Lösungs- oder Fällungsmittel nicht rein darstellen, weil sie hierdurch wie die Enzyme denaturiert werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in solchen Fällen Isomerisierungen auftreten, mit deren Umwandlung auch die Wirkung wieder eintritt. Auch das Auftreten von optischen Isomerien im Sinne von Windaus kann bei der vitaminösen Wirksamkeit und dem Unwirksamwerden recht wohl eine Rolle spielen. An den großen labilen Komplexen der Lipoide treten durch Einwirkung von Licht, Lösungsmitteln beim Altern usw. leicht Kuppelungen und Trennungen auf, wodurch ihre Permeabilität verändert wird.

Williams u. a. erblicken in der Betainstruktur $\begin{bmatrix} CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \\ | \quad | \\ CO = N \end{bmatrix}$, dem Anhydrid der Trimetylhydroxylamidoessigsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3(OH)$, das Wesentliche der Vitaminwirkung und denken gleichfalls schon an optische Isomerien.

Bei der Wasserdialyse der komplexen Phosphatide aus verschiedenen Pflanzenteilen finden sich unter den Spaltungserzeugnissen regelmäßig außer Phosphorsäure in freier und gebundener Form die Basen Cholin, Cholamin, Anteile der Purin- und Pyramidin-Gruppe, reduzierender Zucker, meistens ein hochmolekulares Kohlenhydrat, eine Farbstoffgruppe von der Beschaffenheit der Anthocyanide, reichlich Mineralstoffe und Proteine (wahrscheinlich Phosphatide mit einem Nucleoprotein). Wahrscheinlich spielen unter den Lipoiden die Phosphatide in Verbindung mit den phosphorhaltigen Nucleinen oder den phosphorfreien Cerebrosiden und — wie hinzugefügt werden möge — gleichzeitig in Gemeinschaft mit Sterinen bei der Bildung aller Zellstoffe eine vermittelnde Rolle. Aus dem Grunde sollen der Stärke und anderen Erzeugnissen des Stoffwechsels hartnäckig Phosphor anhaften, sowie die Phosphatide als Gärungs- und Atmungsbeschleuniger wirken. Ja, es scheint nachgerade, daß alle durch das Plasma wandernde Stoffe zunächst in Beziehung zu phosphorhaltigen Plasmastoffen treten und daß ihnen durch diese gewissermaßen ein individueller Stempel des Plasmas aufgedrückt wird.

Auch noch sonstige Versuche geben für die antirachitische Wirkung des Lebertrans eine von Hess, Windaus und Pohl abweichende Erklärung.

A. A. Weech[2]) verfütterte Lebertran an ein Muttertier und fand das antirachitische Vitamin in der Milch des Muttertieres wieder. Die Menge reichte aber nicht aus, um die Rachitis zu verhüten. Indes konnte ein gewisser Aufstieg des Gehaltes an Calcium und anorganischem Phosphor im Serum und röntgenologisch eine Abnahme der rachitischen Erscheinungen festgestellt werden. Weech schreibt daher bei der Bekämpfung der Rachitis auch dem Kalk und der Phosphorsäure einige Bedeutung zu.

P. Rondoni[3]) hat wie viele andere Versuchsansteller nachgewiesen, daß verschiedene Fette (Olivenöl, Cocosfett, Butterfett), ferner frische und getrocknete Milch, Spinat u. a. durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die antirachitische Wirkung des Lebertrans annehmen und wochen- bis monatelang beibehalten, daß aber eine verlängerte Bestrahlung die Aktivierung wieder zum Verschwinden bringt. Er beurteilt die antirachitische Wirkung nicht nur am Körpergewicht, sondern auch nach der Knochenanalyse, und neigt zu der Ansicht, daß man nicht von einem antirachitischen Vitamin sprechen kann, sondern eher von einem kalkregulierenden Vitamin, das zwar daneben noch antirachitische Wirkung haben kann, das aber auch bei einem erwachsenen Menschen noch wirksam ist. Er möchte ferner annehmen, daß die ultraviolette Bestrahlung die Moleküle der ungesättigten Fettsäuren, allenfalls auch der gesättigten, so labil macht, daß die C-Kette leichter abgebaut werden kann. Möglicherweise bringt die Bestrahlung nicht nur das kalkfixierende Vitamin zum Vorschein, sondern erhöht auch, abgesehen von der Skelettentwickelung, den Nährwert des bestrahlten Nahrungsmittels für erwachsene Tiere. Eine ähnliche Ansicht haben u. a. J. König und W. Schreiber ausgesprochen.

Mit den Versuchsergebnissen bezw. Ansichten Rondoni's stehen auch die von Chr. Kroetz[4]) in Übereinstimmung, der in Stoffwechselversuchen bei vier gesunden, gut vitaminbalanzierten Männern zwischen 20—30 Jahren mit bestrahltem Ergosterin fand,

[1]) Meddinger fra Norges Landbrukschoile 1922, **2**, 41, 1—2.
[2]) Bull. John Hopkins Hospital 1927, **40**, 2442; Chem. Zentralbl. 1927, II, 451.
[3]) Sperimentale 1927, **80**, 443; Ber. ges. Physiol. 1927, **39**, 551; Chem. Zentralbl. 1927, II, 451.
[4]) Klin. Wochenschr. 1927, **6**, 1171.

daß dessen reichliche Zufuhr die entgegengesetzten Stoffwechselveränderungen wie bei rachitischen Kindern hervorrief. Die Ausscheidung von Phosphor durch die Nieren war schwach, die von Chlor und Wasser stark erhöht; es trat eine Senkung des Serumphosphatspiegels und eine erkennbare Blutacidosis ein. Auch diese Beobachtungen sprechen dafür, daß das bestrahlte Ergosterin eine indirekte katalytische Wirkung ausübt, indem es Reaktionen im Körper hervorruft, durch welche wichtige Nährstoffe beweglich werden.

Auch über das Vitamin B als Heilmittel gegen Beriberi liegen verschiedene Angaben vor.

Popoff, Dobreff und Paspaleff[1]) geben an, daß bei beriberikranken Tauben die Symptome durch Injektionen von Magnesiumchlorid bezw. Magnesiumbromid, also durch Zellstimulation, zum Stillstand gebracht werden können.

Scotti-Foglieni[2]) prüfte die Wirksamkeit von Vitamin B in bekannter Weise an mit geschältem Reis gefütterten Tauben, deren Krankheitssymptome durch Kleie prompt behoben werden konnten. Wurde die Kleie im gewöhnlichen Autoklaven vorher 30—60 Minuten auf 120—134° erhitzt, so wurde sie völlig unwirksam. Geschah die Erhitzung genau in der gleichen Weise, nur mit dem Unterschied, daß das vitaminhaltige Substrat während der Erhitzung fest in einem Metallzylinder verschlossen wurde, so blieb offenbar Vitamin B erhalten. In der gleichen Weise vorgenommene Untersuchungen an einer Ratte, die mit der Osborne-Mendel'schen Grunddiät unter Salzzusatz gefüttert wurde, ergaben hinsichtlich des Gehaltes an Vitamin A kein so einheitliches Bild. Auch hier erwies sich im allgemeinen Milch, die in gewöhnlicher Weise bei 124° eine Stunde lang sterilisiert worden war, als unwirksam, während im geschlossenen Zylinder befindliche Milch wenigstens teilweise noch den Faktor A zu enthalten schien. Scotti-Foglieni ist der Ansicht, daß nicht die Temperatur an sich das Vitamin zerstört, sondern die Verdampfung und ähnliche Faktoren, die mit der Art der Sterilisation wechseln, wirksam sind.

Scotti-Foglieni[3]) hat bei den Versuchen gefunden, daß Vitamin B aus zwei Substanzen besteht, einem größeren Anteil, der sich zwischen 120 und 134° von den Trägersubstanzen loslöst und keine Folin'sche Reaktion gibt, und einem zweiten, welcher diese Reaktion gibt und bei der oben genannten Behandlung an die Trägersubstanzen gebunden bleibt. Jeder für sich ist unwirksam, zusammen heilen sie aber die Taubenpolyneuritis. Durch Destillation bei 120° bezw. 134° gewonnen, beschleunigt nur die erste Fraktion die alkoholische Gärung. Sie lassen sich aus einer Aufschlämmung von Reiskleie durch Filtration herstellen. Demnach sei Vitamin B kein einheitlicher Körper. Zu einem weiteren Versuche teilt Scotti-Foglieni mit, daß beim Erhitzen von Reiskörnern im Autoklaven unter Durchleiten mit Wasserdampf und dessen Verdichten ein Destillat und ein Filtrat (aus den Reiskörnern im Autoklaven) erhalten wird, das mit Folin'scher Phosphorwolframsäure eine positive Reaktion gibt. Weder das Destillat noch das Filtrat wirken für sich allein heilend auf Polyneuritis, wohl aber, wenn sie vereint werden.

L. Randoin und R. Lecoq[4]) wollen mit Hilfe alkoholischer Auszüge von starker Konzentration zwei Vitamine B nachgewiesen haben, von denen das eine auf die Tätigkeit des Organismus anregend einwirkt, das andere Nervenentzündungen heilt. Der Gehalt der Hefe an Vitamin B ist auch je nach dem Nährboden sehr verschieden. Die auf Malzauszug mit Hopfenzusatz gewachsene Bierhefe ist reicher an Vitamin B als die auf Rübenmelasse gewachsene Brennereihefe, weil Malzaufguß selbst an Vitamin B reich, Rübenmelasse dagegen frei davon ist.

B. C. P. Jansen und W. F. Donath[5]) suchten das Antiberiberi-Vitamin zu gewinnen. Reismehl wird mit schwefelsaurem alkoholhaltigen Wasser ausgezogen und mit Tonerde verrührt (von Brüning, Cheribon). Die Tonerde wird mit Bariumhydroxyd behandelt und das Barium durch Schwefelsäure gefällt; davon wird abfiltriert. Das Filtrat enthält 80% der antineuritischen Wirksamkeit des Reismehls. Unter Zusatz von Silbernitrat und Bariumhydroxyd fällt bis p_H 4,5 ein Niederschlag aus, der frei von Vitamin ist; das Vitamin befindet sich erst in den bei p_H 6,5—8,0 ausfallenden Fraktionen. Nach mehrfachem Umfällen mit Phosphorwolframsäure und Bariumhydroxyd wird mit Platinchlorid ein orangefarbener Niederschlag erhalten, dessen Lösung nach Entfernung des Platins mit Schwefelwasserstoff 1,4 g von 100 g Reismehl Trockenrückstand mit 25% der antineuritischen Wirksamkeit des Ausgangsmaterials enthält und in Dosen von 8 γ Vögel vor Beriberi schützt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol-Aceton oder über das Pikrat wird eine anscheinend einheitliche

[1]) Zellstimulationsforschungen 1926, **2**, 47; Ber. ges. Physiol. 1927, **37**, 570.
[2]) Ber. ges. Physiol. 1926, **37**, 544; Boll. Soc. med. chir. Pavia, **37**, 183.
[3]) Ber. ges. Physiol. 1926, **37**, 97 und 1927, **39**, 216 nach Boll. Soc. med. chir. Pavia 1926, 1, 89—91 bezw. Arch. ital. de biol. 1926, **75**, 113.
[4]) Journ. Pharmac. Chim. 1927, [8], **5**, 193; Chem. Zentralbl. 1927, I, 3102.
[5]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1926, **35**, 923; Chem. Weekblad **23**, 201; Chem. Zentralbl. 1926, II, 607, 1660 und 1927, I, 1850.

Substanz erhalten, die schon in Dosen von 3γ die gleiche Wirksamkeit hat. Dieser Stoff wird als Hydrochlorid und Golddoppelsalz krystallinisch erhalten. Das Hydrochlorid krystallisiert in Rosetten und schmilzt bei 250°. Überführung in Goldsalz und Zurückverwandlung in Hydrochlorid ändern die Wirksamkeit nicht, sodaß, da bei solchem Vorgehen eine Adsorption des wirksamen Stoffes unwahrscheinlich ist, die dargestellte Substanz vermutlich das Vitamin ist. Das Hydrochlorid ist löslich in Wasser, Ammoniak und Methylalkohol, gibt einen Niederschlag mit Quecksilberchlorid und andern Metallsalzen und Diazokörpern (nach Pauly). Auf Grund der Elementaranalyse des Goldsalzes ($C_6H_{10}O \cdot N_2HCl \cdot AuCl_3$) sowie des Hydrochlorids wird die Formel vorläufig als $C_6H_{10}O \cdot N_2HCl$ angenommen.

Eigene Untersuchungen.

A. Versuche zur Analyse der flüchtigen Stoffe.

Es erschien zunächst zweckmäßig festzustellen, ob sich nicht dadurch mehr flüchtige Stoffe der Nahrungsmittel gewinnen lassen, daß man nicht, wie es bei den Verfahren von J. König und W. Schreiber geschah, die Nahrungsmittel selbst, sondern Teile von ihnen, z. B. Preßsaft und Preßrückstand, erhitzte, und ob die ammoniakalische Silberoxydlösung auch wirklich alle flüchtigen Stoffe auffängt und bindet. Zu dem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt:

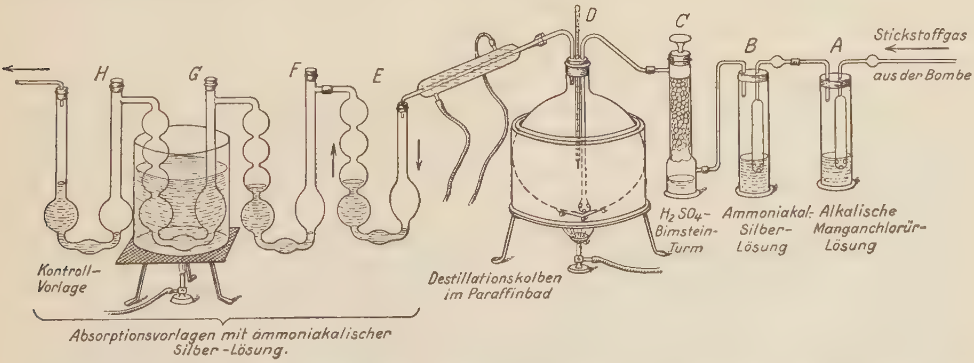
I. Erhitzung des Preßsaftes statt der Nahrungsmittel selbst.

Da vermutet werden konnte, daß durch Erhitzen der festen Massen, selbst nach deren Durchmischung im zerkleinerten Zustande mit Wasser, keine gleichmäßige Temperatur in der ganzen Masse erreicht wird, wurde versucht, ob durch Anwendung von Preßsaft, wie er bei Gemüsen und Obst leicht gewonnen werden kann, nicht bessere Ergebnisse erzielt werden können.

2 kg zerriebene Möhren wurden mittels einer gewöhnlichen Presse gepreßt; der Preßrückstand wurde noch zweimal wieder mit Wasser vermischt und nochmals gepreßt. Es wurden folgende Mengen Preßsaft gewonnen:

1. Pressung	1390 ccm
2. „ nach Zusatz von 750 ccm Wasser	820 „
3. „ „ „ „ 750 „ „	780 „
Zusammen	2990 ccm.

Der Preßsaft wurde auf 3000 ccm mit Wasser aufgefüllt und hiervon die Hälfte (1500 ccm, entsprechend 1 kg Möhren) in dem von J. König und W. Schreiber [1]) verwendeten Apparat 2 Stunden auf 100° erhitzt.



Der Destillationsrückstand wurde dann noch dreimal je 2 Stunden weiter erhitzt, das zweite Mal auf 100—102°, die anderen beiden Male auf 100°, nachdem aber vor dem vierten Male wieder 1000 ccm Wasser zugesetzt waren. Nach viermaligem Erhitzen des Preßsaftes wurde der Preßrückstand von 2 kg Möhren mit 1500 ccm Wasser vermischt und ebenfalls 2 Stunden auf 100° erhitzt, um festzustellen, ob und wieviel flüchtige Stoffe er gegenüber

[1]) Zeitschrift f. Unters. d. Lebensm. 1927, **53**, 19.

dem Preßsaft noch enthalte. Zu dem Versuche dienten Möhren, die am 8. November 1926 eingelagert waren. Zum Vergleich mögen die durch zweistündiges Erhitzen von 1 kg derselben Möhren enthaltenen Ergebnisse mitaufgeführt werden. Die frischen Möhren wurden fein zerschnitten und mit 1000 ccm Wasser auf 1 kg vermischt.

Tabelle 2.

Möhren	Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan (CH_3HS)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Silber für Schwefel (Ag)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCHO)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren			
								Flüchtige Säuren			Nichtflüchtige Säuren
								Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
frisch	308,5	0,9	1,2	—	10,9	(5,7)	1,6	3,6	4,0		8,7
Preßsaft 1. Dest.	112,0	0,4	0,7	0	7,3	11,5	3,0	6,9	0,6		11,3
„ 2. „	16,5	Spur	Spur	0	—	15,8	1,6	3,6	5,3		12,0
„ 3. „	48,5	„	„	1,0	—	10,2	2,0	4,5	?		5,8
„ 4. „	33,0	„	„	1,3	—	8,6	2,0	4,5	?		14,47
Preßrückstand	47,7	Spur	Spur	1,0	—	?,2	0,5	1,2	2,6		3,1

In den beiden ersten Destillationen des Preßsaftes ließ sich keine Posphorsäure nachweisen. Die außer Ameisensäure vorhandenen flüchtigen Säuren wurden einerseits durch die Kakodylreaktion, andererseits durch die Veresterung nach Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure zu den Bariumsalzen als Essigsäure und Buttersäure erkannt. Die Erhitzung des Preßsaftes liefert hiernach allerdings etwas höhere Werte als die Erhitzung der mit Wasser vermischten frischen, zerschnittenen festen Masse[1]). Zwar liefern die späteren Fraktionen des Preßsaftes, wenn sie auch allmählich abnehmen, immer noch — bis auf abspaltbare Schwefelverbindungen, die vorwiegend schon in der ersten Fraktion nach zweistündigem Erhitzen sich verflüchtigen — nennenswerte Mengen flüchtiger Stoffe, aber das ist auch bei der mit Wasser vermischten festen Masse der Fall, sodaß die Anwendung von Preßsaft, der sich auch nicht von allen Stoffen gewinnen läßt und leicht verdirbt, keine grundsätzlichen Vorzüge vor dem ursprünglich vorgeschlagenen Verfahren besitzt.

II. Erhitzung in Salzlösung.

Da in vielen Fällen durch Anwendung von Salzlösung die Austreibung flüchtiger Stoffe beim Erhitzen unterstützt wird, so wurden die zerriebenen Möhren statt mit Wasser mit 5%-iger und 10%-iger Kochsalzlösung vermengt und der Erhitzung auf 100° unterworfen.

Je 1 kg zerriebener Möhren wurde mit je 1000 ccm der 5%-igen Kochsalzlösung versetzt und 2 Stunden bei 100° erhitzt, die zweite Probe[2]) mit 10%-iger Kochsalzlösung zum zweiten Male noch 3 Stunden bei 100°. Die verwendeten Möhren waren eine andere geringere, schlecht eingekellerte Sorte.

Die Menge der flüchtigen Stoffe ist hier (Tab. 3) infolge der schlechteren Beschaffenheit und der mangelhaften Aufbewahrung der neuen, für diesen Versuch verwendeten Sorte Möhren geringer als bei den ersten Möhren. Unter den flüchtigen Säuren ließen sich auch hier Essigsäure und Buttersäure nachweisen.

[1]) Die frischen Möhren wurden nur einmal erhitzt.

[2]) Die zweite Probe wurde zuerst 2¾ Stunden bei 101°, dann 3 Stunden bei 100° erhitzt.

Tabelle 3.

Möhren, erhitzt mit Kochsalzlösung	Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan (CH_3HS)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCHO)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren			
							Flüchtige Säuren			Nichtflüchtige Säuren
							Ameisensäure	Essigsäure	Buttersäure	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
5 %-ig	135,5	Spur	Spur	Spur	8,7	0,6	1,5	6,8	3,2	10,4
10 %-ig { 1. Erhitzung	195,5	„	„	„	10,2	1,4	3,3	9,8	3,5	12,1
10 %-ig { 2. „	54,5	„	„	„	5,7	0,6	1,5	7,2	1,7	8,4

Die 10%-ige Kochsalzlösung hat hier eine stärkere Abspaltung von Aldehyden zur Folge gehabt als die 5%-ige Lösung, da die Erhitzungstemperatur höher war. Im übrigen hat die Anwendung einer Salzlösung beim Erhitzen gegenüber der mit Wasser allein auch keine wesentlichen Vorteile.

III. Unzulänglichkeit der ammoniakalischen Silberoxydlösung für die Auffangung der flüchtigen Stoffe.

Um neben der Ameisensäure auch Essigsäure und Buttersäure quantitativ zu bestimmen, wurde das vielfach übliche Verfahren angewendet, nämlich in dem Säuregemisch die Ameisensäure, die für sich nach dem Quecksilberchlorürverfahren bestimmt wurde, durch Chromsäuregemisch zu oxydieren, Essigsäure und Buttersäure durch Wasserdampf überzudestillieren, sie zunächst als Bariumsalze zu wägen und dann die Salze durch Alkohol zu trennen. Hierbei wurde einige Male gefunden, daß die Summe von Bariumacetat + Bariumbutyrat größer war als die Summe der Bariumsalze mit Einschluß der Ameisensäure. Das konnte nur darin seinen Grund haben, daß in dem Säuregemisch noch unoxydierte Aldehyde vorhanden waren, die erst durch das Chromsäuregemisch in Säuren übergeführt wurden. Selbst die verwendeten vier Vorlagen, von denen die dritte noch auf 50—60° erwärmt wurde, hatten also nicht ausgereicht, um alle Aldehyde zu oxydieren und zu binden.

Aus dem Grunde wurde die ammoniakalische Silberoxydlösung in der vierten Vorlage durch kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxydlösung (20 ccm 10%-iges Wasserstoffsuperoxyd und 10 ccm 33%-ige Kalilauge) ersetzt.

1 kg zerriebene Möhren (am 25. Januar 1927 frisch aus dem Boden entnommen) wurden nach Vermengen mit 1 l Wasser wie üblich 2 Stunden auf 100° erhitzt, dann der Inhalt der vierten Vorlage (H) zur Trockne eingedampft, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, und der Rückstand mit Wasser wieder aufgenommen. Die vom Wasserstoffsuperoxyd befreite alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und nach Vorschaltung eines Kühlers der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die flüchtigen Säuren wurden in Wasser aufgefangen und mit Bariumhydroxydlösung neutralisiert. — Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren in der kaliumhydroxydhaltigen Wasserstoffsuperoxydlösung ist nun zu beachten, daß das nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure und nach Destillieren erhaltene Destillat auch noch Kohlensäure enthält und daher sich beim Neutralisieren Bariumcarbonat abscheidet. Das durch die Kohlensäure gebundene Barium muß von dem zum Neutralisieren verbrauchten Gesamt-Barium abgezogen werden, um das durch die flüchtigen organischen Säuren gebundene Barium zu erhalten.

Man filtriert daher das nach dem Erwärmen der filtrierten Flüssigkeit abgeschiedene Bariumcarbonat ab, führt es in Sulfat über, wägt dieses und berechnet hieraus die von der gesamten verbrauchten Menge Barium abzuziehende Menge Barium. Oder man filtriert das ausgeschiedene Bariumcarbonat ab, engt die Lösung ein und neutralisiert mit verdünnter

Schwefelsäure gegen Phenolphtalein, bis keine Rotfärbung mehr auftritt, d. h. bis die Lösung von Kohlensäure frei ist, filtriert das ausgeschiedene Bariumsulfat ab, destilliert die flüchtigen organischen Säuren nach Zersetzen der Bariumsalze mit verdünnter Schwefelsäure wieder über und fängt sie in kohlensäurefreiem Wasser auf.

Hierbei konnten noch flüchtige organische Säuren festgestellt werden. Es wurde deshalb wie bei den Möhren, auch weiterhin in die vierte Vorlage (H) bei den folgenden Destillationen kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen gegeben.

Wie bei Möhren, so waren auch bei den anderen Nahrungsmitteln die Mengen organischer Säuren, die in der letzten Vorlage durch das kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxyd aus den Aldehyden bezw. flüchtigen Stoffen gebildet waren, gegenüber den durch ammoniakalische Silberoxydlösung festgehaltenen Säuren nicht minder unerheblich. Die aus 1 kg — bei Cholesterin aus 10 g — bei gleicher Behandlung durch die entstandenen Säuren gebundenen Mengen Bariums betrugen:

Tabelle 4.

Nahrungsmittel	Ameisensäure, gebildet durch		Gesamte flüchtige Säuren, gebildet durch	
	ammoniak. Silberoxyd-lösung = mg Ba	KOH-haltiges H_2O_2 = mg Ba	ammoniak. Silberoxyd-lösung = mg Ba	KOH-haltiges H_2O_2 = mg Ba
Cholesterin (10 g)	—	—	16,3	15,0
Lebertran	1,8	0,57	14,0	6,3
Möhren, frisch	1,2	0,3	7,3	8,0
„ getrocknet[1])	0,45	0,3	16,5	5,7
Weißkohl, getrocknet[1])	0,9	0,6	10,3	4,5
Sauerkraut, fester Anteil	0,8	0,9	14,5	4,6
„ Brühe	1,2	0,6	10,4	2,3
Äpfel, getrocknet[1])	0,7	0,6	14,9	2,3
„ frisch	1,0	0,6	19,0	10,8
„ Frühjahr frisch	0,45	0,45	21,7	4,5
Spargel, frisch	1,7	1,2	4,1	2,9
„ geschält { gekocht	1,0	0,6	2,3	1,7
„ geschält { Kochwasser	0,8	0,4	8,7	2,3
Mittel	1,0	0,6	12,0	4,7

Man sieht, daß noch beachtenswerte Mengen der flüchtigen Aldehyde von der ammoniakalischen Silberoxydlösung nicht oxydiert bezw. gebunden werden, sondern in die kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxydlösung übergehen, wo sie erst der Oxydation unterliegen. Daß es sich hierbei nicht um fertig gebildete, sondern aus Aldehyden entstandene organische Säuren handelt, dürfte daraus zu schließen sein, daß fertig gebildete organische Säuren von der ammoniakalischen Silberoxydlösung würden festgehalten sein, und daß sich unter den flüchtigen Säuren auch noch Ameisensäure befindet.

[1]) Die Mengen der getrockneten Nahrungsmittel, welche 1 kg frischer Substanz entsprachen und angewendet wurden, betrugen:

Möhren	Weißkohl	Äpfel (im Herbst getrocknet)
122,5	80,6	221,05 g

Vom Formaldehyd werden im Mittel rund 60%, von den gesamten flüchtigen Aldehyden rund 40% der bisher[1]) gefundenen Mengen durch die ammoniakalische Silberoxydlösung allein in der bisherigen Anwendungsweise nicht festgehalten und zu den entsprechenden Säuren oxydiert; es müßten demnach die bisher über den Gehalt der Nahrungsmittel an flüchtigen Säuren bezw. Aldehyden angegebenen Zahlen um rund 50% erhöht werden, um die wirklich vorhandene Menge zu erhalten.

Aber es scheint, als wenn durch Vorschaltung von nur einer Absorptionsvorlage mit kaliumhydroxydhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung auch noch nicht alle flüchtigen Aldehyde festgehalten und oxydiert werden; denn als bei der Erhitzung des Spargels noch ein zweites Peligot-Rohr mit kaliumhydroxydhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung vorgeschaltet wurde, fanden sich in diesem ebenfalls noch flüchtige organische Säuren, welche 1,8 mg Barium zur Neutralisation erforderten gegenüber 2,9 mg in der ersten Vorlage mit kaliumhydroxydhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 4,1 mg Barium in den Vorlagen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung. Bei den Versuchen mit gekochtem Spargel und Spargelkochwasser fanden sich in der zweiten Vorlage allerdings nur noch Spuren von flüchtigen organischen Säuren; ein unterschiedliches Ergebnis, welches wenigstens zum Teil darauf zurückgeführt werden muß, daß die Zurückhaltung und Oxydation der flüchtigen Aldehyde wesentlich von der Stärke des durchgeleiteten Stickstoffstromes mit abhängig ist, nämlich umso vollkommener vor sich geht, je langsamer letzterer ist und umgekehrt.

IV. Die Natur und Menge der durch Oxydation der flüchtigen Stoffe entstehenden organischen Säuren.

Unter den durch Oxydation der flüchtigen Stoffe entstehenden organischen Säuren konnten J. König und W. Schreiber regelmäßig Ameisensäure und Essigsäure nachweisen, während die sonstigen Säuren wegen der geringen auftretenden Menge und wegen der fehlenden kennzeichnenden Eigenschaften sich dem Nachweis entzogen. Es wurde daher versucht, noch eine weitere Trennung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren vorzunehmen.

a) Die flüchtigen Säuren.

Die nach der Fällung der Kohlensäure in der ammoniakalischen Silberoxydlösung mit überschüssiger Bariumhydroxydlösung verbleibende alkalische Lösung wurde wie bisher durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen von überschüssigem Bariumhydroxyd — die letzten Reste durch Neutralisation mit Schwefelsäure und Filtration — befreit und die neutrale Lösung der Bariumsalze der organischen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die flüchtigen organischen Säuren wurden mit Wasserdampf überdestilliert. Die Säuren wurden in kohlensäurefreiem Wasser aufgefangen und mit Bariumhydroxydlösung neutralisiert. Dann wurde die Lösung der Bariumsalze der flüchtigen Säuren auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die Hälfte davon dient zur Bestimmung der Ameisensäure. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und unter Vorlegung eines Kühlers der Destillation unterworfen, das Destillat in Quecksilberchloridlösung (60 ccm einer Lösung von 50 g Quecksilberchlorid und 27,5 g Natriumacetat im Liter) geleitet, das durch die Ameisensäure gebildete Quecksilberchlorür in bekannter Weise gewogen und auf Ameisensäure umgerechnet.

Die zweite Hälfte der Lösung der Bariumsalze der flüchtigen organischen Säuren wurde etwas eingeengt und mit dem gleichen Volumen eines Chromsäuregemisches (90 g Kaliumbichromat und 400 g konc. Schwefelsäure im Liter) versetzt und behufs Zerstörung der Ameisensäure 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dann wurden nach Umlegung des Kühlers die rückständigen flüchtigen Säuren mit Wasserdampf übergetrieben und mit titrierter Bariumhydroxydlösung genau neutralisiert. Die neutralisierte Lösung wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol bei 30° behandelt. Hierbei geht Bariumbutyrat in Lösung, während Bariumacetat ungelöst bleibt. Die Buttersäure

[1]) Zeitschrift f. Unters. d. Lebensm. 1927, **53**, 1.

kann nach dem Wägen des Bariumsalzes durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure an ihrem kennzeichnenden Geruch, die Essigsäure nach Erhitzen des Rückstandes mit arseniger Säure an dem Kakodylgeruch erkannt werden.

Dieses Verfahren ist indes nicht genau; durch den Alkohol läßt sich keine befriedigende Trennung der Bariumsalze der beiden Säuren erreichen. Aber die sonstigen Verfahren[1]), z. B. indirekt aus der Menge des Bariumsalzgemisches (a) und der Menge des hieraus herauszustellenden Bariumsulfats (b) nach der Formel

$$\left(607{,}6 \times \frac{a}{b} - 455{,}4\right) d = \text{Bariumacetat}$$

die Menge der beiden Säuren zu berechnen, erwies sich hier auch nicht anwendbar, weil die absoluten Mengen an Essig- und Buttersäure zu gering waren. Das erstere, annähernd richtige Verfahren dürfte aber genügen, weil sich damit gleichzeitig der qualitative Nachweis der Säuren verbinden läßt.

Die aus den flüchtigen Aldehyden und sonstigen flüchtigen Stoffen sich bildenden organischen Säuren finden sich sowohl in den Vorlagen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung als auch in der Vorlage mit kaliumhydroxydhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung. Aus letzterer wurden die flüchtigen Säuren in gleicher Weise gewonnen. Bei den in der kaliumhydroxydhaltigen Wasserstoffsuperoxydlösung vorhandenen Essig- und Buttersäure wurde indes bis jetzt eine Trennung nicht vorgenommen, sondern ihr Nachweis in der ammoniakalischen Silberoxydlösung für genügend erachtet. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 5.
Angewendete Substanz 1 kg.

Nahrungsmittel			In der Silberlösung gebildet: Ameisensäure mg	Essigsäure mg	Buttersäure mg
Lebertran	3 Stunden bei 110—112° erhitzt		1,66	4,4	4,9
	Rückstand nochmals 3 Stunden bei 125° erhitzt		0,98	3,7	5,0
Desgl. neue Probe	3 Stunden bei 110—112° erhitzt		1,37	4,0	2,7
	Rückstand nochmals 3 Stunden bei 125° erhitzt		0,98	4,9	2,3
Möhren (eingelagerte), 2 Stdn. bei 100° erhitzt	frisch		0,77	0,9	1,4
	vorher getrocknet		0,29	3,3	1,6
Möhren, 2 Stdn. bei 100° erhitzt	Preßsaft	1. Erhitzung	4,6	1,4	2,6
		2. „ *)	2,4	6,6	1,1
		3. „	3,0	4,0	1,4
		4. „	3,1	7,5	1,4
	Preßrückstand		0,8	6,1	1,1
Möhren, 2 Stdn. bei 100° mit Kochsalzlösung erhitzt	5 % NaCl		1,0	2,8	1,8
	10 % „	1. Erhitzung **)	2,2	8,3	2,2
		2. „	1,0	2,8	1,1

*) Bei 100—102°. **) Bei 101°.

[1]) Vergl. J. König, Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1910, 3 I, 460.

Nahrungsmittel		In der Silberlösung gebildet: Ameisensäure mg	Essigsäure mg	Buttersäure mg
Weißkohl, vorher bei 60—65° getrocknet, dann 2 Stunden auf 100° erhitzt		0,59	3,1	1,4
Sauerkraut, 2 Stdn. auf 100° erhitzt	Kraut	0,54	1,4	2,7
	Brühe	0,83	2,0	1,4
Äpfel, 2 Stdn. bei 100° erhitzt	Herbst, vorher bei 60–65° getrocknet	0,49	3,9	1,6
	Frühjahr, frisch	0,69	3,6	2,3
	Desgl. vorher bei 60—65° getrocknet	0,29	3,5	1,4

b) Die nichtflüchtigen Säuren.

1. Untersuchung früher gewonnener Säuren.

Nachstehende Untersuchungen über die Natur und Menge nichtflüchtiger Säuren in Nahrungsmitteln wurden mit Säuren ausgeführt, die J. König und W. Schreiber[1]) bei ihren Untersuchungen gesammelt hatten.

Die bei den verschiedenen Nahrungsmitteln nach Abtreiben der flüchtigen Säuren mittels Wasserdampfes in der schwefelsauren Flüssigkeit verbleibenden nichtflüchtigen Säuren wurden nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Lösungen wurden eingedunstet und die Rückstände von den einzelnen Nahrungsmitteln für sich gesammelt und aufbewahrt. Die Rückstände wurden zunächst mit Äther unter Erwärmen behandelt; dabei ging ein Teil der Säuren in Lösung (I), während ein wesentlicher gelbbraun gefärbter Teil (II) ungelöst blieb, sich aber in 96%-igem Alkohol bei schwachem Erwärmen fast völlig löste. Die gelb gefärbten ätherischen Lösungen I, die saure Reaktion zeigten, wurden, da die Menge der Säuren der einzelnen Nahrungsmittel zu gering war, vereinigt, desgleichen die gelbbraun gefärbten alkoholischen Lösungen II, die gleichfalls saure Reaktion aufwiesen.

Aus den vereinigten ätherischen Lösungen I wurde der Äther verdampft und der Rückstand in 96%-igem Alkohol gelöst. Diese alkoholische Lösung der Säuren I sowie die alkoholischen Lösungen der Säuren II wurden — jede für sich — nach Zugabe von Phenolphthalein mit Kalilauge neutralisiert und mit Wasser verdünnt. Die dabei entstandenen Kalisalze blieben in Lösung. Beim Hinzufügen von Bariumchloridlösung entstand sofort eine voluminöse gelbbraune Fällung, die sich erst nach einigen Stunden absetzte. Bariumchloridlösung wurde tropfenweise so lange zugesetzt, bis — nach Absitzen des Niederschlages — keine Fällung mehr eintrat.

Beide Fällungen wurden abfiltriert, getrennt in ein Glasschälchen übergeführt und bei 100° bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet. Von beiden Bariumsalzen wurde der Bariumgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure in einer Platinschale und durch Glühen bestimmt.

a) Bariumsalze der in Äther löslichen Säuren I. 0,1515 g Bariumsalz ergaben 0,1025 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0603 g = 39,8% Barium.

0,1515 g Bariumsalz wurden in einer Platinschale mit Schwefelsäure versetzt, in einen Scheidetrichter gespült und dann mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde von Äther befreit und es hinterblieb ein fester, saurer, schwach bräunlich gefärbter Rückstand, der bei Zugabe von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure sich intensiv rot färbte. Die beim Ausschütteln hinterbliebene schwefelsaure Lösung nebst entstandenem Bariumsulfat wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, das Bariumsulfat geglüht und gewogen; dabei wurden erhalten: 0,0990 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0583 g = 38,5 Barium.

b) Bariumsalze der in Alkohol löslichen Säuren II. 0,0200 g Bariumsalz ergaben 0,0195 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0115 g = 57,5% Barium.

[1]) Zeitschrift f. Unters. d. Lebensm. 1927, **53**, 1.

Das Molekulargewicht der ersten Säure würde daher einer einbasigen Säure (Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$, deren Bariumsalz 40,48% Barium erfordert), die zweite in Alkohol lösliche Säure dagegen einer zweibasigen Säure der Formel $CH_2\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ (Malonsäure) entsprechen, die 57,39% Barium verlangt.

2. Untersuchung frisch dargestellter Säuren.

Die bei der erneuten Untersuchung der einzelnen Nahrungsmittel durch Ausschütteln mit Petroläther erhaltenen nichtflüchtigen Säuren wurden nach dem Verdunsten des Petroläthers auch gesammelt und vereinigt. Sie ließen sich ebenfalls in einen äther- (I) und einen alkohollöslichen Teil (II) — letzterer war bei weitem größer — zerlegen. Nach Überführung der Säuren in die Bariumsalze ergaben letztere:

a) Bariumsalze der in Äther löslichen Säuren (I): 0,0260 g Bariumsalz ergaben 0,0165 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0095 g = 36,5% Barium.

b) Bariumsalze der in Alkohol löslichen Säuren (II): 0,135 g Bariumsalz ergaben 0,130 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0765 g = 56,7% Barium.

0,096 g Bariumsalz ergaben 0,091 g Bariumsulfat, entsprechend 0,0536 g = 55,8% Barium.

Ein Teil der Bariumsalze der in Äther löslichen Säuren wurde mit Schwefelsäure zersetzt. Das Bariumsulfat und die freie Säure wurden abfiltriert und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Schmelzpunkt der Säure bei rund 48° gefunden.

Da die nichtflüchtigen organischen Säuren ursprünglich in Petroläther löslich waren, so müssen sie beim Aufbewahren an der Luft eine Umsetzung erfahren haben, derart, daß ein Teil nur mehr in Alkohol löslich war. Zwar weichen die Bariumgehalte der Säuren nach der ersten und zweiten Untersuchung nicht unerheblich voneinander ab, zeigen indes so viel Übereinstimmung, daß man sagen kann, daß es sich bei den nichtflüchtigen Säuren aus den verschiedenen Nahrungsmitteln, die durch Oxydation aus den abgespaltenen Aldehyden oder sonstigen organischen flüchtigen Stoffen gebildet werden, um dieselben Säuren oder ein Gemisch der gleichen Säuren handelt.

B. Einflüsse der Zubereitung und Aufbewahrung auf den Gehalt der Nahrungsmittel an flüchtigen Stoffen.

Die hierüber angestellten Versuche sollen über die Einwirkung des Kochens und Trocknens, der einfachen Aufbewahrung und der Einsäuerung auf den Gehalt an abspaltbaren flüchtigen Stoffen Aufschluß geben.

Da zu diesen Versuchen dieselben Rohstoffe (Möhren, Äpfel, Weißkohl, Spargel) angewendet wurden, mögen die allgemeinen Bemerkungen über

Vorbereitung und Verhalten beim Erwärmen

den einzelnen Versuchsergebnissen voraufgehen.

1. Möhren.

a) Frische Möhren: 2 kg Möhren wurden klein geschnitten und in zwei Anteilen zu je 1 kg unter Zufügen von je 1000 ccm Wasser bei 98—100° 2 Stunden erhitzt. Bei ungefähr 95° destillierte Flüssigkeit über, und die erste Vorlage begann sich zu trüben. Nach ungefähr 20 Minuten war der Farbton der ersten Vorlage stark gelbbraun, auch die zweite Vorlage (F) war gefärbt, während die dritte Vorlage (G) sich während des Erwärmens der Möhren auf 100° ein kräftiger Silberspiegel[1]) bildete. Während der Destillation mußte Vorlage E für

[1]) In der erwärmten Vorlage G mit ammoniakalischer Silberoxydlösung entsteht beim Durchleiten von Stickstoff oder Luft am obersten dem Destillationskolben zugewandten Flüssigkeitsrande ein spiegelartiger Belag, welcher reduzierende Stoffe vortäuscht, aber nicht aus metallischem Silber, sondern aus glänzendem Silberoxyd besteht. Er entsteht dadurch, daß das zur Lösung erforderliche Ammoniumhydroxyd durch den Stickstoff- bezw. Luftstrom fortgeführt wird. Dieser spiegelartige Belag unterscheidet sich von dem echten Silberspiegel dadurch, daß er durch Auftropfen von konzentriertem Ammoniak gelöst wird, während der echte, dem Glase fest anhaftende Spiegel ungelöst bleibt.

je 1 kg zweimal ausgewechselt werden. Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt sämtlicher Vorlagen zusammengegeben — der Silberspiegel wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung für sich aufgehoben — und ¼ Stunde bei etwa 50° erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein feiner schwarzer Niederschlag von wahrscheinlich Schwefelsilber und reduziertem Silber abgesetzt. Die Flüssigkeit war aber nicht klar, sondern enthielt noch kolloidal gelöste Stoffe. Da sie nicht durch einfaches Kochen oder Zusatz von Elektrolyten ausgeflockt werden konnte, wurde das kolloidale Filtrat einstweilen weiter verarbeitet.

b) Gekochte Möhren: 2 kg frische Möhren wurden wiederum fein geschnitten und küchenmäßig, d. h. bis die Möhrenschnitzel weich waren, gekocht. Dann wurden sie in zwei Anteilen unter Hinzufügen von je 600 ccm Wasser zum Kochwasser zwei Stunden bei 90° bis 100° erhitzt. Schon bei 90° färbte sich Vorlage E, jedoch schneller und intensiver wie bei frischen Möhren. Der Spiegel in Vorlage G war ebenfalls kräftig. Auch hier, wie bei den frischen Möhren, gelang es nicht, die kolloidal gelösten Stoffe durch Erwärmen zum Abscheiden zu bringen.

c) Getrocknete Möhren: 2,5 kg frische Möhren wurden wie bei a und b fein zerschnitten und dann drei Tage lang bei einer Temperatur von 60—70° in Schalen ausgebreitet und auf Wasserdampfheizkörpern getrocknet. Es wurden 306,25 g getrocknete Schnitzel erhalten. Sie wurden fein gemahlen, und hiervon wurde eine kleine Probe zur Bestimmung der Trockensubstanz bei 105—110° vollständig getrocknet. Ein anderer Teil, 245 g, entsprechend 2 kg frischen Möhren, wurde in zwei Anteilen von je 122,5 g mit je 1250 ccm Wasser 3½ Stunden aufgeweicht und wie sonst bei 100° erhitzt. Schon bei 80°, bevor Flüssigkeit überdestillierte, färbte sich die erste Vorlage. Der Farbton wurde im Verlauf des weiteren Erhitzens dunkler als bei frischen und gekochten Möhren. Nach einiger Zeit setzte sich ein feiner Niederschlag zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit klar wurde, sich jedoch beim längeren Stehen wieder stark färbte. Sonst verlief das Erhitzen wie bei a und b. Die Spiegelbildung in Vorlage G war sehr stark.

d) Eingelagerte Möhren: 25 kg frische Möhren wurden in einer Miete im Garten auf einer Lage von Stroh und unter Bedeckung mit Stroh und Erde vom 8. November 1926 bis zum 29. März 1927 aufbewahrt. Die zurückerhaltene Menge betrug 22,7 kg, darunter waren 602 g faule Möhren und 206 g Blattausschlag. Die faulen Möhren und der Blattausschlag wurden nicht weiter berücksichtigt.

α) Frische Möhren: 2 kg Möhren wurden wie üblich zubereitet und mit 750 ccm Wasser für je 1 kg in zwei Anteilen bei 100° erhitzt. Die Beobachtungen waren fast die gleichen wie bei a.

β) Getrocknete Möhren: Von den eingelagerten Möhren wurden 2,5 kg genau wie die frischen Möhren im Herbst getrocknet, dann auch ein kleiner Teil zur Bestimmung der Trockensubstanz bei 105—110° vollständig getrocknet. Ein anderer Teil, 221 g, entsprechend 2 kg frischen eingelagerten Möhren, wurde wieder in 2 Anteilen mit 1250 ccm Wasser aufgeweicht und erhitzt. Der Verlauf war der gleiche wie bei c. Doch gelang es nicht, die kolloidal gelösten Stoffe zur Ausflockung zu bringen. Vielmehr färbte sich die Flüssigkeit beim Stehen stärker, als vorher beobachtet wurde. Ein Niederschlag setzte sich zwar auch hier ab, aber die Flüssigkeit wurde nicht klar.

2. Äpfel.

a) Frische Äpfel: 2 kg frische Äpfel, die gesäubert, entkernt und klein geschnitten, aber nicht geschält waren, wurden in 2 gleichen Anteilen wie sonst erhitzt. Zu dem ersten Anteil wurden 1000 ccm Wasser, zu dem zweiten 750 ccm Wasser zugesetzt. Bei ungefähr 90° setzten sich am vorderen Schenkel der ersten Vorlage oberhalb der ammoniakalischen Silberoxydlösung eisblumenähnliche Krystalle ab. Nach ungefähr 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° trübte sich die Vorlage E, doch behielt sie ihre Farbe bei. Später wurde der Farbton etwas gelblichgrün. Es schieden sich auch ganz geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages ab. Vorlage G zeigte einen kräftigen Spiegel. Nach dem Erhitzen wurden die Vorlagen auf 50° erwärmt, wodurch sich der Niederschlag absetzte. Die Lösung war klar und ließ sich auch klar filtrieren.

b) Getrocknete Äpfel: 2,5 kg Äpfel, die wie unter a zubereitet waren, wurden 5—6 Tage bei einer Temperatur von 60—70° getrocknet und dann fein gemahlen. 372,7 g der getrockneten Äpfel, die 2 kg frischen Äpfeln entsprachen, wurden wieder in zwei Anteilen mit je 250 ccm Wasser aufgeweicht und dann bei einer Temperatur von 100° 2 Stunden im Stickstoffstrom erhitzt. Die Vorlage E färbte sich zum Unterschied von frischen Äpfeln schnell dunkelbraun, als Flüssigkeit überdestillierte. Es setzte sich später auch ein im Verhältnis zu frischen Äpfeln kräftiger schwarzer Niederschlag ab, doch blieb die Flüssigkeit stark braunschwarz gefärbt, was auf eine kolloidale Lösung hindeutete (siehe bei Möhren).

Ein kleiner Teil der getrockneten Äpfel wurde zur Bestimmung der Trockensubstanz verwandt.

c) Eingekellerte Äpfel. 17,6 kg einzeln in Seidenpapier eingewickelte Äpfel (Boskop) lagerten auf einem Lattengestell eines kühlen und trockenen Kellerraumes vom 28. November 1926 bis zum 31. März 1927. Bei der Herausnahme waren von den 12,2 kg noch 9,0 kg der Äpfel gesund und 3,2 kg faul bezw. angefault. In den gesunden und faulen Äpfeln wurde die Trockensubstanz bestimmt.

α) Frische Äpfel: Bei 2 kg der eingelagerten gesunden Äpfel zeigten sich nach gleicher Behandlung und Erhitzung dieselben äußeren Erscheinungen in den Vorlagen wie bei der Probe Äpfel unter a.

β) Getrocknete Äpfel: Bei den gelagerten und dann getrockneten Äpfeln waren die Erscheinungen beim Erhitzen die gleichen wie bei der Probe b.

3. Weißkohl.

a) Frischer Weißkohl: 2 kg wurden nach dem Reinigen — die äußeren Blätter wurden entfernt und der Stiel ausgeschnitten — und Feinschneiden auf einer Schabe unter Zusatz von 750 ccm Wasser auf je 1 kg in zwei Anteilen wie sonst erhitzt. Nach ungefähr 10 Minuten des Erhitzens schied sich bei 98° aus der sich färbenden Vorlage E ein starker schwarzer Niederschlag ab. Dieser setzte sich gut ab; die darüber stehende Flüssigkeit war klar. Vorlage G zeigte einen kräftigen Spiegel.

b) Gekochter Weißkohl: 2 kg frischer Weißkohl, zubereitet wie unter a, wurden küchenmäßig, d. h. bis zum Weichwerden gekocht und dann in zwei Anteilen mit dem Kochwasser wie sonst erhitzt. Hierbei wurden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei a, doch färbte sich die Flüssigkeit in der Vorlage E schneller, schon bei 90°; auch fiel der Niederschlag früher aus.

c) Getrockneter Weißkohl: 2,5 kg zubereiteten frischen Weißkohls wurden 3 Tage bei einer Temperatur von 60—70° getrocknet. Von den erhaltenen 201,5 g wurden 161,2 g, entsprechend 2 kg frischem Weißkohl, mit 1500 ccm Wasser aufgeweicht und dann bei 100° im Stickstoffstrome 2 Stunden erhitzt. Schon bei 60° färbte sich die Vorlage E. Auch die Vorlagen F und G zeigten schnell eine Trübung. In sämtlichen Vorlagen setzte sich nach längerem Erhitzen ein kräftiger Niederschlag ab; er war stärker als bei a und b.

Ein kleiner Teil des getrockneten Weißkohls diente zur Trockensubstanzbestimmung.

d) Eingesäuerter Weißkohl: 24,7 kg geschnittenen Weißkohls wurden unter Zusatz von 0,25 kg Kochsalz in ein kleines Faß am 26. November 1926 eingestampft. Nach fast 4 Monaten, am 21. März 1927, wurde das Sauerkraut herausgenommen und die Brühe schwach mit den Händen abgepreßt. Es wurden 13,9 kg Sauerkraut und 4,8 kg Brühe erhalten. Doch war ein Teil Brühe, die im Laufe des Winters aus dem Fasse ausgetreten war, verloren gegangen. Dieser Teil fand deshalb keine Berücksichtigung.

α) Sauerkraut: 2 kg Sauerkraut wurden wie üblich erhitzt. Die durch die Gärung entstandene Milchsäure und andere Säuren wurden durch Zusatz von gefälltem Calciumcarbonat abgestumpft. Es wurden zweimal je 1 kg des schwach gepreßten Sauerkrauts unter Zusatz von 750 ccm Wasser erhitzt. In dem Verhalten gegen das Absorptionsmittel wurden beim Erhitzen keine wesentlichen Abweichungen vom frischen Weißkohl unter a festgestellt.

β) Sauerkrautbrühe: Ebenso wie das Sauerkraut verhielt sich die Brühe, von der zweimal je 2 Stunden 1000 ccm bei 100° erhitzt wurden.

Im Sauerkraut und in der Brühe wurde die Trockensubstanz bestimmt.

4. Spargel.

a) Frischer Spargel: 2 kg frischer Spargel, der geschält und in kleine Stücke gebrochen war, wurden unter Zusatz von 200 ccm Wasser in zwei Anteilen in der üblichen Weise 2 Stunden auf 100° erhitzt. In der Vorlage E trat nach kurzer Erhitzung auf 100° Braunfärbung ein; später schied sich ein dicker schwarzer Niederschlag ab. In der Vorlage G trat starke Spiegelbildung ein.

b) Gekochter Spargel: Bei dem üblichen Erhitzen von 2 kg küchenmäßig gekochtem Spargel, wovon das Kochwasser abgegossen, dafür 250 ccm Wasser je Anteil zugesetzt war, war schon bei 90° eine Färbung der Vorlage E zu bemerken, die schnell kräftiger wurde. Auch setzte sich bald darauf ein schwarzer Niederschlag von Mercaptansilber und Schwefelsilber ab. Die überstehende Flüssigkeit war klar, färbte sich aber bei längerem Stehen wieder dunkelbraun, wie das auch beim frischen Spargel der Fall war. Der Silberspiegel in Vorlage G war stark.

Darauf wurde das Kochwasser der 2 kg küchenmäßig gekochten Spargels 3 Stunden bei 100° erhitzt. Es zeigten sich die gleichen Erscheinungen wie beim gekochten Spargel; auch die Spiegelbildung war kräftig.

I. Einfluß des Kochens.

Wenngleich schon in den früheren Versuchen von J. König und W. Schreiber der Einfluß des Kochens auf den Gehalt an flüchtigen abspaltbaren Stoffen Berücksichtigung gefunden hat, wurden die Versuche doch noch bei Möhren, Weißkraut und Spargel fortgesetzt, um den Einfluß des Kochens mit anderen Zubereitungsarten zu vergleichen. Das Kochen der Möhren und des Weißkohls unterscheidet sich auch dadurch von dem der anderen Gemüse, daß bei ersteren das zugesetzte Kochwasser nicht abgegossen, sondern mit den Möhren und dem Weißkohl eingekocht wurde. Beim Spargel wurde auch das abgegossene Kochwasser für sich erhitzt.

Tabelle 6.
In je 1 kg Möhren, Weißkohl, Spargel wurden gefunden:

Nahrungsmittel	Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan ($CH_3 \cdot HS$)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Silber für Schwefel (Ag)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCHO)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren		
								Flüchtige Säuren		Nichtflüchtige Säuren
								Ameisensäure	Essig- u. Buttersäure	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Möhren										
frisch	308,5	0,9	1,2	—	10,9	5,7	1,6	3,6	4,0	8,7
gekocht	60,8	Spur	Spur	—	—	11,5	0,5	1,0	6,2	17,5
Weißkohl										
frisch	371,7	8,2	3,7	—	71,5	4,6	0,5	1,2	2,3	1,5
gekocht	67,3	3,2	0,8	—	23,4	6,6	(0,8)	(1,8)	2,9	7,7
Spargel										
frisch	265,0	2,8	Spur	Spur	18,6	6,2	0,73	1,7	2,4	3,6
gekocht	15,0	1,1	„	„	7,1	4,9	0,46	1,0	1,3	3,4
Kochwasser . . .	10,0	1,0	„	0	6,6	3,2	0,38	0,8	7,9	1,6

Diese Ergebnisse stimmen mit den früheren überein. Bei dem Spargel sieht man, daß ein wesentlicher Teil der flüchtigen Stoffe in das Kochwasser übergeht. Von den Verlusten an flüchtigen Stoffen werden die flüchtigen Schwefelverbindungen am meisten betroffen; sie sind bei den gekochten Möhren, bei denen das Kochwasser mit eingekocht war, bis auf Spuren verschwunden.

Auch der Formaldehyd erleidet eine deutliche Abnahme[1]) beim Kochen, sodaß die Menge bei den gekochten Gemüsen nur noch gering ist. Bemerkenswert ist auch, daß beim frischen Spargel unter den flüchtigen Stoffen deutlich Phosphor erkannt werden konnte und dessen Menge in dem vorher gekochten Spargel größer gefunden wurde als bei der Destillation des frischen Spargels. Das stimmt mit den Beobachtungen überein, daß frische Nahrungsmittel beim ersten zweistündigen Erhitzen auf 100° keinen flüchtigen Phosphor abspalten, dieser aber beim zweiten Erhitzen oder nach dem Vortrocknen bei 60—70° aufzutreten pflegt. Anscheinend muß einer Verflüchtigung von Phosphorverbindungen eine vorhergehende Lockerung durch stärkere oder längere Erhitzung vorangehen.

[1]) Die Ausnahme bei Weißkohl muß wohl auf einer fehlerhaften Bestimmung beruhen, da nach drei früheren Versuchen im Kochrückstand eine erhebliche Abnahme an Formaldehyd gefunden wurde.

II. Einfluß des Trocknens.

Die in nachstehender Tabelle angegebenen Mengen flüchtiger Stoffe beziehen sich auf dieselbe Menge Trockensubstanz in denselben Nahrungsmitteln, die einmal im frischen und dann im getrockneten Zustande untersucht wurden. Auf diese Weise wurden für je 1 kg frischer Substanz erhalten:

Tabelle 7.

In 1 kg frischer Substanz wurden gefunden:

Nahrungsmittel		Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan ($CH_3 \cdot HS$)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Silber für Schwefel (Ag)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCOH)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren		
									Flüchtige Säuren		Nichtflüchtige Säuren
									Ameisensäure	Essig- u. Buttersäure	
		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Möhren.											
Im Herbst vor der Einlagerung	Frisch	305,8	0,9	1,2	—	10,9	(5,7)	1,6	3,6	4,0	8,7
	Vorher getrocknet	102,5	4,9	1,8	—	39,0	68,0	0,4	0,9	14,9	14,8
	Ab- (—) bezw. Zunahme (+)	—203,3	+ 4,0	+ 0,6	—	+ 28,1	+ 62,3	— 1,2	— 2,7	+ 10,9	+ 6,1
Im Frühjahr nach der Einlagerung	Frisch	151,5	0	0	0	0	7,5	0,5	1,2	6,1	(34,8)
	Vorher getrocknet	50,5	1,2	0,8	Spur	11,1	27,7	0,2	0,45	16,0	(27,8)
	Ab- (—) bezw. Zunahme (+)	—101,0	+ 1,2	+ 0,8	Spur	+ 11,1	+ 20,2	— 0,3	— 0,75	+ 9,9	(— 7,0)
Äpfel.											
Im Herbst vor der Einkellerung	Frisch	401,0	Spur	Spur	—	Spur	9,0	0,7	1,7	9,4	27,2
	Vorher getrocknet	40,0	2,0	0,8	—	19,7	11,5	0,3	0,7	14,3	46,4
	Ab- (—) bezw. Zunahme (+)	361,0	+ 2,0	+ 0,8	—	19,7	+ 2,5	— 0,4	— 1,0	+ 4,9	+ 19,2
Im Frühjahr nach der Einkellerung	Frisch	103,3	Spur	Spur	—	Spur	8,3	0,5	1,0	18,0	57,2
	Vorher getrocknet	20,0	0,8	0,8	—	10,8	17,5	0,2	0,45	21,2	56,3
	Ab- (—) bezw. Zunahme (+)	— 83,3	+ 0,8	+ 0,8	—	+ 10,8	+ 9,2	— 0,3	— 0,55	+ 3,2	— 0,9
Weißkohl.											
Im Herbst vor der Einsäuerung	Frisch	371,7	8,2	3,7	—	71,5	4,6	0,5	1,2	2,3	(1,5)
	Vorher getrocknet	28,3	7,0	2,2	—	54,5	30,0	0,4	0,9	9,4	22,1
	Ab- (—) bezw. Zunahme (+)	—343,4	— 1,2	— 1,5	—	— 17,0	— 25,4	— 0,1	— 0,3	+ 7,1	(+20,6)

Hiernach gehen auch durch einfaches Trocknen bei der mäßigen Temperatur von 60—65° deutliche Veränderungen in den Nahrungsmitteln vor sich. Es findet regelmäßig eine Abspaltung flüchtiger Stoffe bezw. ein Zerfall komplexer Verbindungen in einfachere statt. Diese Veränderungen sind sowohl bei den einzelnen Nahrungsmitteln als auch hinsichtlich der Spaltungserzeugnisse verschieden.

1. Übereinstimmend in allen fünf Versuchen haben die am leichtesten flüchtigen Stoffe, nämlich Kohlensäure und Formaldehyd, abgenommen; sie werden also auch schon bei einer Temperatur von 60—65° verflüchtigt. Das wäre für die Kohlensäure als selbstverständlich anzusehen, wenn sie frei in den Nahrungsmitteln vorkäme; es ist aber schon in der ersten Mitteilung von J. König und W. Schreiber[1]) begründet worden, daß wenigstens ein großer Teil der entweichenden Kohlensäure von einem Zerfall leichtzersetzlicher Verbindungen, z. B. Ketoverbindungen, herrühren muß.

2. Die weniger flüchtigen Aldehyde erfahren eine Zunahme. Die Ausnahme hiervon für die nichtflüchtigen Säuren bei den aufbewahrten Möhren und Äpfeln im Frühjahr muß wohl auf Fehler[2]) in der Untersuchung zurückgeführt werden, weil die auf die Oxydation der Aldehyde entfallende Menge reduzierten Silbers bei allen vorgetrockneten Proben trotz verminderten Formaldehydgehaltes übereinstimmend eine Zunahme zeigt.

3. Die flüchtigen Schwefelverbindungen verhalten sich verschieden. Die Äpfel enthalten im frischen Zustande weder im Herbst, noch im Frühjahr flüchtige Schwefelverbindungen, die Möhren nur geringe abspaltbare Mengen hiervon. Bei beiden wurden aber durch das Trocknen bei 60—70° die abspaltbaren Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff und Mercaptan) vermehrt bezw. neu gebildet. Der frische Weißkohl enthält wie alle Kohlarten größere Mengen von abspaltbarem Schwefelwasserstoff und Mercaptan und hiervon wird ein Teil schon beim Erwärmen auf 60—65° verflüchtigt.

Man muß hiernach annehmen, daß die labilen Verbindungen mit abspaltbaren Stoffen in Nahrungsmitteln in verschiedenen Kondensationsstufen in einer lockeren und einer fester gebundenen Stufe vorhanden sind, in ähnlicher Weise wie dieses von J. König und E. Rump[3]) für die Cellulose angenommen ist, von der ein Teil (die Protocellulose) unter Druck durch das Wasser allein, ein anderer Teil (Hemicellulose) durch verdünnte Säuren, der letzte Teil erst durch konzentrierte Säuren (Schwefel- und Salzsäure) gelöst und verzuckert wird.

Versuch eines Nachweises der durch Kochen bezw. Trocknen abgespaltenen Aldehyde mittels Dimedons.

Um festzustellen, ob die Aldehyde erst beim Kochen bezw. Trocknen abgespalten werden, oder ob schon in frischem Zustande Aldehyde vorhanden sind, wurde auch versucht, die Aldehyde nach dem Abfangverfahren von C. Neuberg[4]) mit Hilfe von Dimedon (Dimethylcyclohexandion, dem sog. Dimethylhydroresorcin) zu bestimmen[5]). Zu zweimal 450 ccm filtriertem Preßsaft von frischem Spargel, hergestellt wie der Preßsaft von Möhren — 3 kg ergaben bei der ersten Pressung 1000 ccm und bei der zweiten Pressung nach Zusatz von 750 ccm Wasser ebenfalls 1000 ccm Preßsaft — wurden je 50 ccm einer Lösung von 1 g Dimedon in 100 ccm Wasser zugesetzt. Weitere zweimal 450 g Preßsaft wurden 2 Stunden gekocht, die ausgeschiedenen Eiweißstoffe abfiltriert, die Flüssigkeiten wieder auf 450 ccm aufgefüllt und ebenfalls mit 50 ccm Dimedonlösung versetzt. Frischer Preßsaft wie gekochter wurden dann in einem Schüttelapparat je eine Stunde kräftig durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen.

---

[1]) Zeitschrift f. Unters. der Lebensm. 1927, **53**, 34.

[2]) Gewisse Fehler in der Untersuchung lassen sich bei dem verwickelten Verfahren und den geringen Mengen von Spaltungserzeugnissen überhaupt nicht vermeiden.

[3]) Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- und Genußm. 1914, **28**, 177.

[4]) Biochem. Zeitschr. 1920, **106**, 281.

[5]) Die Aldehyde liefern hiermit in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche krystallinische Verbindungen, die nach ihrem Schmelzpunkt unterschieden werden können. Die Verbindung mit Acetaldehyd wird von C. Neuberg der Kürze halber „Aldomedon“, und die mit Formaldehyd entsprechend „Formedon“ genannt.

Es hatte sich in dem frischem, wie in dem gekochten Preßsaft ein schleimiger Niederschlag abgesetzt, der abfiltriert und mit 96%-igem Alkohol behandelt wurde. Die alkoholischen Lösungen wurden auf ein geringes Volumen eingedampft und darauf in ungefähr je 400 ccm Wasser gegossen. Es zeigte sich nach kurzer Zeit sowohl bei frischem als auch bei gekochtem Preßsaft eine milchige Trübung in der Flüssigkeit, die bei längerem Stehen stärker wurde. Doch ließen sich keine Krystalle feststellen, die bei Anwesenheit von Formaldehyd oder Acetaldehyd aufzutreten pflegen. Wahrscheinlich ist für diese Reaktion die vorhandene Menge von Aldehyden zu gering.

III. Einfluß der einfachen Aufbewahrung und der Einsäuerung.

Möhren und Äpfel wurden, wie vorher angegeben, im natürlichen Zustande trocken aufbewahrt, Weißkohl eingesäuert.

Es sei zunächst der Einfluß der Einlagerung, Einkellerung und Einsäuerung auf den Gehalt an Trockensubstanz in den verschiedenen Nahrungsmitteln angegeben:

Tabelle 8.

Je 2 kg Substanz lieferten	Möhren		Äpfel		Weißkohl	
	vor der Einlagerung	nach der Einlagerung	vor der Einkellerung	nach der Einkellerung	vor der Einsäuerung	nach der Einsäuerung
Nach dem Vortrocknen . . .	245,0 g	221 g	372,7 g	442,1 g	161,7 g	299,3 g
darin noch Wasser . . .	9,05 %	11,32 %	4,35 %	9,03 %	9,50 %	6,20 %
Nach dem Austrocknen . . .	222,8 g	195,7 g	356,5 g	402,2 g	146,3 g	288,7 g
also Trockensubstanz . . .	11,14 %	9,78 %	17,82 %	20,11 %	7,32 %	7,02 %
Absolute angewendete und zurückerhaltene Mengen.						
Frische Masse	25,00 kg	22,74 kg	17,64 kg	12,17 kg [1])	25,00 kg	18,74 kg [2])
mit Trockensubstanz . . .	2,78 „	2,22 „	3,14 „	2,89 „	1,83 „	1,28 „
Verlust	—	0,56 „	—	0,85 „	—	0,55 „
an Trockensubstanz . . .	—	20,1 %	—	27,1 %	—	30,0 %

1. Möhren: Der Verlust an Trockensubstanz betrug 20,1 %, wobei die prozentuale Trockensubstanz von 11.14 % auf 9,78 % heruntergegangen war, was durch eine Aufnahme von Wasser aus dem feuchten Erdboden zu erklären sein dürfte. Bei sachgemäßer kühler Aufbewahrung verlieren Wurzelgewächse in der Regel nur 8—10 % Trockensubstanz, bei feuchter und warmer Aufbewahrung kann der Verlust auf 40 % und mehr hinaufgehen.

2. Äpfel: Die gesunden Äpfel haben beim Einkellern verhältnismäßig mehr Wasser als Trockensubstanz, die angefaulten dagegen verhältnismäßig weniger Wasser als Trockensubstanz verloren. Im ganzen betrug der Verlust an Trockensubstanz 27,1 %.

P. Behrend[3]) fand früher im Mittel von 12 Äpfelsorten bei sechsmonatiger Aufbewahrung einen Verlust von nur 15,98 % der ursprünglichen Trockensubstanz.

[1]) Die faulen Äpfel enthielten nur 15,32 % Trockensubstanz, also im ganzen 0,49 kg, die gesunden dagegen 1,801 kg. Es wurde aber die Trockensubstanz der gefaulten bezw. angefaulten Äpfel der der gesunden hinzuaddiert, weil das Faulen wohl eine zufällige Eigenschaft der eingekellerten Sorte (Boskop) war.

[2]) Es wurden 13,94 kg schwach gepreßtes Kraut mit 0,98 kg Trockensubstanz und 4,80 kg Preßbrühe mit 6,28 % = 0,30 kg Trockensubstanz erhalten.

[3]) Vergl. J. König, Chem. Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel 1903, **1**, 854.

Der größere Verlust bei unserer Einkellerung muß daher wohl auf die starke Fäulnis und die weniger kühle Aufbewahrung (Winter 1926/27) zurückgeführt werden.

3. Sauerkraut: Von der Trockensubstanz des geschnitzelten und eingesäuerten Weißkohls sind während der fast viermonatigen Einsäuerung 30,0% infolge der sauren Gärung verloren gegangen, eine verhältnismäßig große Menge, die aber noch nicht einmal den ganzen Verlust umfaßt, weil die erste infolge der Pressung auftretende Brühe, welche einen äußerst widerlichen Geruch besaß, nicht weiter berücksichtigt ist. Die prozentuale Trockensubstanz des schwach mit der Hand ausgepreßten Sauerkrauts ist wesentlich niedriger als die des verwendeten Weißkohls.

Die Zahlen der Tabelle 9 geben Aufschluß über den Gehalt an flüchtigen Stoffen vor und nach der Lagerung (bei Möhren und Äpfel) bezw. vor und nach der Einsäuerung (bei Weißkohl). Den für 1 kg der Nahrungsmittel erhaltenen Mengen mögen die absoluten vor und nach der Lagerung bezw. vor und nach der Einsäuerung vorhandenen Mengen angeschlossen werden.

Tabelle 9.

Nahrungsmittel	Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan ($CH_3 \cdot HS$)	Silber für Schwefel (Ag)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCHO)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren		
							Flüchtige Säuren		Nichtflüchtige Säuren
							Ameisensäure	Essig- u. Buttersäure	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
In je 1 kg der Nahrungsmittel.									
Möhren.									
Vor der Einlagerung	308,5	0,9	1,2	10,9	5,7	1,59	3,6	4,0	8,7
Nach der Einlagerung	151,5	0	0	0	7,5	0,51	1,2	6,0	34,8
Äpfel.									
Vor der Einkellerung	401,0	Spur	—	—	9,0	0,73	1,7	9,4	27,2
Nach der Einkellerung	103,3	—	—	—	8,3	0,46	1,0	18,0	57,2
Weißkohl.									
Vor der Einsäuerung	371,7	8,2	3,7	71,5	4,6	0,51	1,2	2,3	1,5
Nach der Einsäuerung a)[1] — [2]		9,0	0,8	67,5	33,7	0,35	0,8	13,7	37,4
Nach der Einsäuerung b)[1] — [2]		5,5	0,7	41,4	18,7	0,54	1,2	9,2	7,5
Absolute Mengen vor und nach der Aufbewahrung bezw. Einsäuerung.									
Möhren.									
Vor der Einlagerung	7712	22	30	272	142	40	90	100	218
Nach der Einlagerung	3444	0	0	0	170	12	27	136	791
Ab-(—)bezw.Zunahme(+)	—4268	— 22	— 30	—272	+ 28	— 28	— 62	+ 36	+ 573
Äpfel[3].									
Vor der Einkellerung	5178	—	—	—	116	9	22	121	351
Nach der Einkellerung	925	—	—	—	74	4	9	161	512
Ab-(—)bezw.Zunahme(+)	—4253	—	—	—	— 42	— 5	—13	+ 40	+ 161

[1]) a = 13,938 kg Sauerkraut (schwach gepreßt), b = 4,805 kg Preßbrühe.

[2]) Die Kohlensäure (flüchtige) konnte im Sauerkraut wie in der Brühe nicht bestimmt werden, weil die vorhandene Säure mit Calciumcarbonat abgestumpft werden mußte.

[3]) Die Werte sind berechnet auf die den gesund gebliebenen Äpfeln (8,96 kg) entsprechende Menge ursprünglicher frischer Äpfel (12,91 kg).

Nahrungsmittel	Kohlensäure (CO_2)	Schwefelwasserstoff (H_2S)	Mercaptan ($CH_3 \cdot HS$)	Silber für Schwefel (Ag)	Reduziertes Silber (Ag)	Formaldehyd (HCHO)	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren		
							Flüchtige Säuren		Nichtflüchtige Säuren
							Ameisensäure	Essig- u. Buttersäure	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Weißkohl.									
Vor der Einsäuerung	—	205	92	788	115	13	30	58	38
Nach der Einsäuerung	—	152	15	300	560	8	47	235	557
Ab-(—) bezw. Zunahme(+)	—	— 53	— 77	— 488	+ 445	— 5	— 13	+ 177	+ 519
Ab- (—) bezw. Zunahme (+) in Prozenten der ursprünglichen Menge.									
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Möhren	— 55	— 100	— 100	— 100	+ 20	— 71	— 69	+ 36	+ 263
Äpfel	— 82	—	—	—	—	— 57	— 59	+ 33	+ 46
Weißkohl (Sauerkraut)	—	— 26	— 84	— 62	+ 387	— 41	— 43	+ 305	+ 1392

Die vorstehenden Zahlen sind außer mit den in dem Untersuchungsverfahren ruhenden Fehlern auch noch mit dem durch die Aufbewahrungsverfahren bedingten Mängeln behaftet; sie lassen jedoch bezüglich der Einwirkung der Einlagerung und Einsäuerung einige bestimmte Beziehungen erkennen.

1. Möhren und Äpfel: Die in der Erde eingemieteten Möhren und die im Keller aufbewahrten Äpfel zeigen während der Lagerung ein ähnliches Verhalten. Die geringen Mengen bezw. Spuren flüchtiger Schwefelverbindungen sind in beiden Fällen beim viermonatigen Lagern so gut wie ganz verschwunden (veratmet oder im Stoffwechsel in nichtflüchtige Schwefelverbindungen umgewandelt). Auch hat bei Möhren wie bei Äpfeln während der viermonatigen Lagerung die Menge der abspaltbaren Kohlensäure sowie des abspaltbaren Formaldehyds erheblich abgenommen, während die sonstigen Aldehyde eine Zunahme erfahren haben; aber die Zunahme derjenigen Aldehyde, welche mit Wasserdampf flüchtige organische Säuren liefern, ist eine geringere als die der Aldehyde, welche nichtflüchtige Säuren liefern. Dieser Unterschied zwischen den verschiedenen Aldehyden entspricht ihrem Flüchtigkeitsgrade. Das Verhalten der flüchtigen Stoffe zeigt aber auch, daß beim Lagern von Wurzelgewächsen und Obst nicht nur eine Veratmung von Kohlenhydraten (Zucker) und Säuren, die wiederholt nachgewiesen ist, stattfindet, sondern auch sonstige wesentliche Umsetzungen vor sich gehen. wobei sich aus komplexen Verbindungen einfache Stoffe wie Aldehyde abspalten Wenn daher Wurzelgewächse und auch Obst beim einfachen Lagern ihre Nähr- bezw. vitaminöse Wirkung einbüßen, so beruht das nicht allein auf einer Veratmung von organischen Stoffen, sondern auch auf einer Umlagerung bezw. Abspaltung von Stoffen aus komplexen labilen Verbindungen, wodurch diese ihre ursprüngliche eigenartige (vitaminöse) Wirkung verlieren.

2. Weißkohl und Sauerkraut: Bei der Einsäuerung von Weißkohl verhalten sich die flüchtigen Stoffe anders als bei der einfachen trockenen Aufbewahrung von Möhren und Äpfeln. Flüchtiger Schwefelwasserstoff ist nach der Einsäuerung noch reichlich, Mercaptan in geringerem Grade erhalten geblieben. Möglicherweise geht

letzteres während des Säuerungsvorganges in Schwefelwasserstoff über. Ein Hauptteil der Schwefelverbindungen findet sich in der sich über dem Sauerkraut im Fasse ansammelnden Flüssigkeit, die einen äußerst unangenehmen Geruch besitzt und hier nicht näher berücksichtigt ist.

Die Aldehyde bezw. die aus ihnen gebildeten Säuren [1]) verhalten sich im allgemeinen wie bei den eingelagerten Möhren und Äpfeln. Nur ist die prozentuale Zunahme an weniger flüchtigen Aldehyden höher als bei den gelagerten Äpfeln und Möhren. Dieser Befund und auch das Verhalten der flüchtigen Schwefelverbindungen stimmen mit der allgemeinen Annahme überein, daß die abbaufähigen Verbindungen und ihre Spaltungserzeugnisse beim Vorhandensein von organischen Säuren — im Sauerkraut Milchsäure und Essigsäure — haltbarer sind als bei der Aufbewahrung in oder mit Hilfsmitteln von neutraler oder alkalischer Beschaffenheit.

C. Verhalten einiger in Nahrungsmitteln vorkommenden chemischen Verbindungen beim Erhitzen.

Die nachstehenden Versuche sollten zu der Feststellung dienen, ob verschiedene in den Nahrungsmitteln vorkommende organische Verbindungen mit einer oder mehreren Doppelbindungen beim Erhitzen mit Wasser sich anders verhalten wie gesättigte Verbindungen.

Als solche Verbindungen kamen einstweilen zur Verwendung:

1. Malonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure.

Je 10 g dieser Säuren wurden unter Zusatz von 400 ccm Wasser je 2 Stunden im Stickstoffstrom auf 100° erhitzt.

a) Malonsäure ($HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH$): Sie liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° im Destillat keine reduzierenden Stoffe, aber reichlich Kohlensäure und Essigsäure, wie zu erwarten war, weil organische Säuren, welche 2 Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und Monocarbonsäure (hier Essigsäure) zerfallen ($HOOC \cdot CH_2 \cdot COOH \rightharpoonup CO_2 + CH_3 \cdot COOH$). Da ein Mol Barium ein Mol Kohlensäure, aber 2 Mol Essigsäure zur Neutralisation erfordert, so entfällt auf die beim Erhitzen der Malonsäure entstehende Essigsäure nur die Hälfte des Bariums, das zur Bindung der Kohlensäure verlangt wird.

Beim zweistündigen Erhitzen von 5 g Malonsäure mit 250 ccm Wasser im kohlensäurefreien Luftstrome und Auffangen des Destillates in Bariumhydroxydlösung wurden aus letzterer 0,894 g Barium an Kohlensäure und 417 g Barium an Essigsäure gebunden. Hier sind allerdings 0,060 g Barium zur Bindung der Kohlensäure mehr gefunden als theoretisch erforderlich sind; dieses Mehr läßt sich aber leicht dadurch erklären, daß sich aus dem verwendeten Wasser die gelöste Kohlensäure nur schwer vollständig entfernen und sich beim Abfiltrieren des Bariumcarbonates der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft nicht ganz vermeiden läßt.

b) Maleinsäure $\begin{pmatrix} HC \cdot COOH \\ \| \\ HC \cdot COOH \end{pmatrix}$: Bei zweistündigem Erhitzen von 10 g Maleinsäure blieb die Silberlösung völlig klar und ein Silberspiegel war nicht zu beobachten.

[1]) Es kann sein, daß ein Teil der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren trotz sorgfältiger Neutralisation mit Calciumcarbonat von im Sauerkraut fertig gebildeten organischen Säuren herrührt.

Das Destillat reagierte sauer, die gesamten überdestillierten organischen Säuren erforderten, auf 100 g Maleinsäure berechnet, 158,9 mg Barium.

c) Fumarsäure $\begin{pmatrix} CH \cdot COOH \\ \| \\ HOOC \cdot CH \end{pmatrix}$: 10 g Fumarsäure verhielten sich bei zweistündigem Erhitzen wie die Maleinsäure. Die zur Neutralisation der übergegangenen flüchtigen Säuren verbrauchte Menge Barium, auf 100 g Fumarsäure berechnet, betrug 70,6 mg. Ameisen-, Essig- und Buttersäure konnten nicht nachgewiesen werden. Es waren nur Spuren reduzierten Silbers ausgeschieden.

Die Cis- oder Transstellung scheint hiernach keinen Einfluß auf die Abspaltung von flüchtigen Stoffen zu haben. Die geringeren Mengen Säuren, die übergegangen sind, können auch von den angewendeten Säuren herrühren.

2. Ölsäure und Stearinsäure.

Erster Versuch.

Von beiden Säuren wurden jedesmal gleiche Mengen (20 und 25 g) mit 250 bezw. 400 ccm Wasser auf 100° erhitzt, indem zu der Ölsäure, um ihre Oberfläche zu vergrößern, so lange Bimssteinstückchen gesetzt wurden, bis sie aufgesogen war. Bei der Stearinsäure wurden die Bimssteinstückchen mit dem Wasser zugesetzt, um nach den Schmelzen in der heißen Flüssigkeit eine bessere Verteilung der Säure zu bewirken.

Die Säuren wurden teils im Luftstrome teils im Stickstoffstrome 2 Stunden bezw. 10 Stunden bei 100° erhitzt. Das Destillat wurde einmal in der bis jetzt allgemein angewendeten ammoniakalischen Silberoxydlösung, dann aber auch unter starkem Kühlen in Wasser aufgefangen und im letzten Destillat die Oxydation durch Zusatz von 50 ccm ammoniakalischer Silberoxydlösung vorgenommen. Die bei den einzelnen Destillationen derselben Säure auftretenden Erscheinungen waren im allgemeinen gleich, nämlich:

a) Ölsäure: Beim Erhitzen der Ölsäure trübte sich, als die Temperatur auf 100° gestiegen war und Flüssigkeit überdestillierte, die Vorlage E; zunächst zwar nur schwach, nach zweistündigem Erhitzen aber war die Trübung so stark, daß das Destillat durch die mit überdestillierte Flüssigkeit das Aussehen einer Emulsion hatte. Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt der drei ersten Vorlagen zusammengegossen und kurze Zeit auf 50° erwärmt. Nach kurzem Stehen färbte sich die Flüssigkeit rotbraun, während sich die mitüberdestillierte Ölsäure als helles Öl an der Oberfläche absetzte. In der erwärmten Vorlage G konnte stets ein schwacher Silberspiegel beobachtet werden.

b) Stearinsäure: Bei der Destillation ging auch ein Teil der Säure mit dem Wasserdampf über; er kondensierte sich im Kühler, wurde durch das überdestillierende Wasser in die Vorlage gespült und löste sich in der ammoniakalischen Silberoxydlösung unter Bildung von Silberseife auf. Die Flüssigkeit in der Vorlage E zeigte starkes Schäumen. Das Destillat war klar, färbte sich aber nach dem Erhitzen schwach gelblich. Eine Spiegelbildung in Vorlage G war kaum zu erkennen.

Die in ammoniakalischer Silberoxydlösung aufgefangenen Destillate wurden wie sonst üblich, die Rückstände für sich weiter untersucht.

Untersuchung der Destillationsrückstände.

Die wässerige Flüssigkeit der Destillationsrückstände reagierte schwach sauer; sie wurde daher von den unlöslich abgeschiedenen angewendeten Säuren (Öl- und Stearinsäure) abfiltriert, auf dem Wasserbade etwas eingedampft, dann entweder mit

Bariumcarbonat im Überschuß versetzt, das überschüssige Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingedampft, oder, um eine Störung durch das überschüssige Bariumcarbonat zu vermeiden, mit Bariumhydroxyd neutralisiert und dann eingedampft. Beim Wiederaufnehmen des Rückstandes blieben klebrige Flocken ungelöst. Sie wurden abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und die Lösung, weil sich nicht alles löste, nach dem Filtrieren nochmals eingedunstet. Aber auch so wurde ein gelblich brauner amorpher Rückstand erhalten. Die Menge der Bariumsalze war bei der Ölsäure unter sonst gleicher Behandlungsweise stets höher als bei der Stearinsäure. Die Menge der löslichen Bariumsalze betrug bei

Anwendung von	20 g	25 g Säure
Ölsäure	138 mg	155,4 mg
Stearinsäure	74 „	41 „

Eine Bestimmung des Bariumgehaltes in den Salzen durch Eindunsten mit Schwefelsäure und Glühen lieferte bei den verschiedenen Proben der Salze folgende Mengen Barium:

Ölsäure	34,30	34,33	26,15	32,14 %
Stearinsäure	32,00	28,71 %		

Bei der Ölsäure könnte man an eine Spaltung in flüchtigen Azelainaldehyd und in nichtflüchtige in Wasser lösliche Azelainsäure denken, aber diese erfordert zur Bindung 42,4% Barium. Es müssen daher, wenn überhaupt Azelainsäure entstanden ist, auch andere Säuren gebildet sein, für deren Ermittelung die erhaltenen Salzmengen nicht ausreichten.

Untersuchung der Destillate.

Bei den Versuchen wurden die Destillate in vier bezw. fünf Vorlagen aufgefangen; die drei ersten Vorlagen wurden mit der ammoniakalischen Silberoxydlösung gefüllt, von denen die dritte auf 50° erwärmt wurde. Daran schloß sich eine vierte und fünfte Vorlage mit kaliumhydroxydhaltigem Wasserstoffsuperoxyd. Die vierte Vorlage wurde gleichzeitig mit der dritten erwärmt, dagegen wurde die fünfte Vorlage zuletzt fortgelassen, da sie bei den weiteren Versuchen nur ganz geringe Mengen flüchtiger organischer Stoffe enthielt.

Der Inhalt der Destillationsvorlagen wurde in derselben Weise, wie bisher, verarbeitet, nur brauchte auf flüchtige Schwefel- und Phosphorverbindungen keine Rücksicht genommen zu werden.

Wo kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxydlösung vorgelegt war, wurde diese eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure im Wasserdampfstrome der Destillation unterworfen. Die überdestillierten flüchtigen Säuren wurden mit Bariumhydroxyd neutralisiert, vom ausgefällten Bariumcarbonat abfiltriert, das Filtrat sodann mit der Lösung der aus der ammoniakalischen Silberoxydlösung enthaltenen Bariumsalze der gesamten organischen Säuren weiter verarbeitet. In der Silberoxydlösung hatte sich bei der Destillation der Stearinsäure kein deutlicher und bei der Ölsäure nur ein schwacher Silberspiegel gebildet. Das Destillat wurde beim Erwärmen auf 50° zwar trübe und schied metallisches Silber aus, indes wurde die Lösung nicht klar, sondern blieb von kolloidalem Silber braungelb gefärbt. Die Menge des ermittelten reduzierten Silbers entspricht daher nicht der Menge der abgespaltenen Aldehyde bezw. der flüchtigen reduzierenden organischen Stoffe.

Zweiter Versuch.

a) Erhitzen der Ölsäure im Stickstoff- und Luftstrome. 25 g Ölsäure wurden mit 250 ccm Wasser versetzt und zunächst 2 Stunden im Stickstoffstrome und

darauf nach Ergänzung des verdunsteten Wassers weitere 2 Stunden im Luftstrome erhitzt. Es wurden auf 100 g Ölsäure gefunden:

Tabelle 10.

Erhitzen unter Durchleiten von	Reduziertes Silber	Formaldehyd	Barium für gesamte	
			flüchtige Säuren	nicht flüchtige Säuren
	mg	mg	mg	mg
Stickstoff	15,0	6,3 (?)	151,0	171,5
Luft	15,0	3,6 (?)	254,5	374,4

Der in der Quecksilberchloridlösung erzeugte Niederschlag von Quecksilberchlorür färbte sich mit Ammoniak nur schwach schwarz, schien daher nicht durch Formaldehyd allein erzeugt zu sein; auch die sonstigen flüchtigen sowie die nichtflüchtigen Säuren können geringe Mengen mit übergegangener Ölsäure eingeschlossen haben, indes scheint beim Erhitzen der Ölsäure im Luftstrome eine größere Menge flüchtiger Säuren abgespalten zu werden als beim Erhitzen im Stickstoffstrome. Das würde auch mit der allgemeinen Annahme übereinstimmen, wonach der Spaltung der Ölsäure an der Stelle der doppelten Bindung die Bildung eines Peroxyds vorhergehen soll. Es wurde daher bei den weiteren Versuchen über die Entstehung flüchtiger Stoffe beim Erhitzen von Verbindungen mit doppelter Bindung regelmäßig ein Luftstrom an Stelle eines Stickstoffstromes angewendet.

b) Vergleich von Ölsäure und Stearinsäure. Je 20 g der Säuren wurden unter Zugabe von Bimsstein und 400 ccm Wasser 2 Stunden im Luftstrome auf 100° erhitzt. Je 100 g der Säuren lieferten

Tabelle 11.

Angewendete Säure	Reduziertes Silber	Formaldehyd	Barium für gesamte	
			flüchtige Säuren	nicht flüchtige Säuren
	mg	mg	mg	mg
Ölsäure	18,8	?	105,0	48,0
Stearinsäure	Spur	0	20,3	22,2

Die flüchtigen Säuren ließen sich nicht deutlich unterscheiden. Als nach einstündigem Kochen noch weiter mit Wasserdampf destilliert wurde, gingen immer noch geringe Mengen flüchtiger Säuren über.

c) Langes Erhitzen der Ölsäure und Stearinsäure und Auffangen der Destillate in Wasser. Von der Ölsäure wurden 50 g, von der Stearinsäure 25 g nach Zusatz von ungefähr 800 ccm Wasser in verschiedenen Portionen an zwei aufeinanderfolgenden Tagen, im ganzen etwa 10 Stunden erhitzt, wobei das Destillat in Wasser statt in ammoniakalischer Silberoxydlösung aufgefangen wurde. Die Erhitzung mit Wasser auf 100° erfolgte ohne Durchleiten von Stickstoff oder Luft.

Die Destillate wurden, nachdem die mit überdestillierte Ölsäure und Stearinsäure abfiltriert waren, mit je 50 ccm ammoniakalischer Silberoxydlösung versetzt und dann am Rückflußkühler 2 Stunden bei ungefähr 60—80° auf dem Wasserbade erwärmt. Das Destillat von der Ölsäure zeigte eine starke Reduktion. Nach kurzem Stehen der Lösung schied sich aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit eine geringe Menge fein verteilten Silbers ab. Das Destillat der Stearinsäure zeigte nur eine schwache Reduktion; es war nur gelb gefärbt.

Die Filtrate von der Silberfällung wurden genau so weiter behandelt wie die Destillate der vorhergegangenen Versuche.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren, auf 100 g Säure berechnet, folgende:

Tabelle 12.

Angewendete Säure	Reduziertes Silber	Formaldehyd	Barium für gesamte	
			flüchtige Säuren	nicht flüchtige Säuren
	mg	mg	mg	mg
Ölsäure	67,5	0,56	173,5	64,4
Stearinsäure	Spur	0	18,8	2,4

Nach der schwachen Schwarzfärbung des erhaltenen geringen Quecksilberchlorürniederschlages durch Ammoniak war bei der Ölsäure nur die Bildung einer sehr geringen Menge Ameisensäure anzunehmen. Dagegen konnte dieses Mal bei der Ölsäure unter den sonstigen flüchtigen Säuren am Geruch deutlich Buttersäure erkannt werden. Das alkohollösliche Salz des Bariumsalzgemisches ergab zwar nur 40,6% Barium, während Bariumbutyrat 44,12% Barium verlangt; aber der Geruch nach Buttersäure bei der Zersetzung des Salzes war unverkennbar und ohne sonstigen Nebengeruch. Auch ist es wahrscheinlich, daß die Ölsäure infolge des 10-stündigen Erhitzens eine ähnliche Zersetzung erfahren hat wie beim Ranzigwerden der Fette.

Die wässerige Lösung des Destillationsrückstandes lieferte nach der Neutralisation mit Bariumhydroxyd und nach öfterem Wiederaufnehmen mit Wasser schließlich ein Bariumsalz mit bei der Ölsäure 32,14% und bei der Stearinsäure 28,71% Barium (siehe auch S. 29).

Hiernach sind die Mengen der flüchtigen organischen Stoffe, die sich beim Erhitzen der Öl- und Stearinsäure auf 100° bilden, je nach der Anwendung eines Luft- oder Stickstoffstromes, je nach dem Verhältnis von Säuren zum zugesetzten Wasser, je nach langsamem und raschem Destillieren verschieden, aber eins folgt aus allen Versuchen übereinstimmend, daß die ungesättigte Ölsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° stets mehr und leichter flüchtige Stoffe abspaltet als die gesättigte Stearinsäure.

3. Cholesterin und Ergosterin.

Von Cholesterin wurden in einem Versuch je 10 g unbestrahltes und 20 Minuten lang mit der Quarzquecksilberlampe in 20—25 cm Abstand bestrahltes Cholesterin mit je 500 ccm Wasser 2 Stunden im Stickstoffstrome auf 100° erhitzt. In einem zweiten Versuche wurden je 5 g unbestrahltes und 1 Stunde lang bestrahltes Cholesterin mit je 250 ccm Wasser in derselben Weise, aber im Luftstrome behandelt. Ebenso wurde mit je 5 g unbestrahltem und bestrahltem Ergosterin verfahren.

a) Cholesterin: Bei unbestrahltem und bestrahltem Cholesterin bildete sich sowohl im Luftstrome als auch im Stickstoffstrome während des Erhitzens in Vorlage G nur ein ganz schwacher Silberspiegel und in der ganz klar gebliebenen Silberoxydlösung trat nach dem Erwärmen auf 50° nur eine schwache Braunfärbung ein.

b) Ergosterin: Weder bei unbestrahltem noch bei bestrahltem Ergosterin konnte unter gleicher Behandlung ein Silberspiegel nachgewiesen werden; auch blieb die gesamte Silberoxydlösung nach dem Erwärmen klar. Hierin trat auch keine Änderung ein, als durch Zusatz von 10% Natriumchlorid der Siedepunkt im Erhitzungskolben um 2° erhöht wurde. Dagegen ging beim Ergosterin während der Destillation eine geringe Menge eines schwer flüchtigen gelatineartigen Stoffes über, der sich in der ammoniakalischen Silberoxydlösung nicht auflöste. Im übrigen wurden, auf je 100 g Sterin berechnet, folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 13.

Versuch	Angewendetes Sterin	Angewandte Menge	Reduziertes Silber	Formaldehyd	Barium, gebunden durch gesamte	
					flüchtige Säuren	nichtflüchtige Säuren
			mg	mg	mg	mg
1	Cholesterin, unbestrahlt	10 g	37,6	4,8	157,3	157,5
	„ bestrahlt (20 Min.)	10 „	67,7	~3,2	168,6	172,7
2	Cholesterin, unbestrahlt	5 g	60,2	5,2	70,0	273,4
	„ bestrahlt (1 Std.)	5 „	48,9	2,6	58,0	248,0
3	Ergosterin, unbestrahlt	5 g	wenig	Spur	58,0	107,0
	„ bestrahlt (1 Std.)	5 „	wenig	Spur	58,0	95,0

Die Unterschiede, die in den einzelnen Versuchen für die Menge und das Verhältnis der flüchtigen zu den nichtflüchtigen Säuren zueinander aufgetreten sind, erklären sich leicht einerseits aus den verschieden angewendeten, und zwar sehr geringen Mengen der Sterine, andererseits daraus, daß es schwer hält, den durchzuleitenden Luft- und Stickstoffstrom, sowie die Stärke der Destillation stets gleichmäßig einzuhalten. Im übrigen sehen wir:

1. geringe Unterschiede zwischen Cholesterin und Ergosterin derart, daß ersteres bei zweistündigem Erhitzen, wenn auch sehr wenig, so doch eine deutliche nachweisbare Menge Formaldehyd und auch mehr sonstige Aldehyde abgespalten hat als Ergosterin,

2. daß eine einstündige Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keinerlei Änderung nach dieser Richtung bei den Sterinen hervorgerufen hat.

Dieses Verhalten stimmt mit den Angaben von Windaus überein (S. 5), wonach Cholesterin und Ergosterin durch die ultraviolette Bestrahlung keine chemischen Veränderungen erleiden. Diese Versuche bedürfen aber der Wiederholung und Erweiterung.

4. Lecithin und Nuclein.

Die Untersuchung dieser beiden Stoffe verfolgte vorwiegend den Zweck, die Flüchtigkeit des verschieden gebundenen organischen Phosphors festzustellen.

Vorher wurde noch besonders ermittelt, in welcher Form der flüchtige Phosphor vorwiegend im Destillat vorhanden ist. Zwar wird in den Lehrbüchern angegeben,

und es ist dieses auch in der Arbeit von J. König und W. Schreiber angenommen, daß der Phosphor z. T. als Phosphorsilber von der ammoniakalischen Silberoxydlösung gebunden wird, z. T. aber auch weiter zu Phosphorsäure oxydiert wird und in der Silberoxydlösung als komplexes Ammoniumsilberphosphat vorhanden ist. Da aber die früheren Untersuchungen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung angestellt waren, erschien es angezeigt festzustellen, ob sich der flüchtige Phosphor gegen ammoniakalische Silberoxydlösung ebenso verhält.

Es wurde daher unter Anwendung eines Wasserstoffstromes aus Kalilauge und kleinen Stückchen weißen Phosphors Phosphorwasserstoff entwickelt und in zwei Peligot-Vorlagen geleitet, die mit 30 ccm der wie sonst angewendeten Silberoxydlösung (3 g Silberoxyd in 100 ccm 24%-igem Ammoniak) gefüllt waren. Während der Wasserstoff durch die Vorlagen strich, trat langsam eine Reduktion des Silberoxyds ein. Es schied sich ein fein verteilter Niederschlag zunächst in der ersten, dann auch in der zweiten Vorlage ab. Oberhalb der Silberoxydlösung zeigte sich in Vorlage E ein schwacher Silberspiegel. Als nun durch das Erhitzen des Kölbchens aus der Kalilauge und dem Phosphor Phosphorwasserstoff in Form eines feinen weißen Nebels entstand und dieser durch das Ableitungsrohr in die Vorlage getrieben wurde, färbte sich gleich die erste Vorlage braunschwarz; nach kurzer Zeit schied sich ein starker schwarzer Niederschlag ab. Auch die dahinter geschaltete zweite Vorlage zeigte noch einen verhältnismäßig starken Niederschlag. Nachdem die Entwickelung des Phosphorwasserstoffs beendet war, wurde der noch in der Apparatur befindliche Phosphorwasserstoff durch Einleitung von Wasserstoff in die Vorlagen getrieben. Der Inhalt der Vorlagen, der reduziertes Silber, Silberphosphid und durch Oxydation entstandene Phosphorsäure enthielt, wurde in ein Kölbchen gespült und eine Viertelstunde lang auf 50° erhitzt. Es setzte sich ein dicker Niederschlag zu Boden, doch blieb die Lösung infolge kolloidal gelösten Silbers oder Phosphorsilbers stark dunkel gefärbt. Der Niederschlag wurde durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert. Beim Nachwaschen mit Wasser schied sich in dem Niederschlage sofort Silber in Form von kleinen Plättchen aus. Wahrscheinlich zerfiel das Phosphorsilber in Phosphorsäure und Silber. Das gleiche zeigte sich, als das kolloidale Filtrat verdünnt wurde. Um zu ermitteln, in welcher Form und wo der Phosphor vorwiegend vorhanden war, wurde eine Untersuchung des Filtrats und des Rückstandes ausgeführt, wie sie bei den Versuchen zur Ermittelung der flüchtigen Säuren und Schwefelverbindungen bei den Nahrungsmitteln vorgenommen war.

Das Filtrat wurde zunächst mit Bariumhydroxydlösung versetzt, dann aufgekocht und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat zweimal mit Salpetersäure zur Vertreibung der Salzsäure eingedampft; der Rückstand wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgelöst und in der Lösung die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt. Es wurden 52 mg $Mg_2P_2O_7$ gefunden. In dem Filtrat des Bariumniederschlages ließ sich keine Phosphorsäure mehr nachweisen.

Der Rückstand von metallischem Silber und Phosphorsilber wurde in ein Destillationskölbchen übergeführt, mit Salzsäure versetzt, eine halbe Stunde destilliert und das Destillat in kaliumhydroxydhaltiger Wasserstoffsuperoxydlösung aufgefangen. Der Destillationsrückstand wurde mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und im Destillat wie in der Lösung des Rückstandes die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt. Es wurden erhalten 4 mg $Mg_2P_2O_7$ für das Destillat und 4 mg $Mg_2P_2O_7$ für den Destillationsrückstand.

Hiernach sind von dem flüchtigen Phosphorwasserstoff über 85 % zu Phosphorsäure oxydiert worden. Hat sich schließlich auch primär Phosphorsilber gebildet, das dann zu Phosphorsäure weiter oxydiert wurde, so zeigt doch der Versuch, daß der größte Teil des flüchtigen Phosphors bei den Destillationen der Nahrungsmittel im Filtrat der Silberausscheidung vorhanden ist, was auch in den früheren und jetzigen Versuchen vorausgesetzt wurde.

Erhitzung von Lecithin.

Erster Versuch: 3 Stunden auf über 100° (101—102°) erhitzt. 25 g Lecithin (E. Merck) wurden mit Wasser zu einer Emulsion angerührt. Dieser wurden so lange Bimssteinstückchen zugesetzt, bis die Flüssigkeit aufgesogen war. Beim Erhitzen schäumte die Masse derartig, daß der Versuch abgebrochen werden mußte. Deshalb wurden nur 10 g Lecithin mit 500 ccm Wasser zu einer Emulsion angerieben und unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen 3 Stunden im Stickstoffstrome auf 101—102° erhitzt. In Vorlage E zeigte sich nach kurzem Erhitzen eine schwache Trübung. Nach dreistündigem Erhitzen wurde der Inhalt der Vorlage auf 50° erwärmt. Nach kurzem Stehen trat eine starke Färbung der Flüssigkeit ein. Es schied sich ein schwacher Niederschlag ab.

Das gleiche Lecithin wurde darauf nach Ersatz des verdunsteten Wassers noch einmal erhitzt. Es zeigte sich das gleiche wie beim ersten Erhitzen; in beiden Fällen war ein Silberspiegel vorhanden.

Zweiter Versuch: Unbestrahltes und bestrahltes Lecithin 2 Stunden auf 100° erhitzt. Zu diesen Versuchen wurden 5 g Lecithin mit 250 ccm Wasser zu einer Emulsion angerieben und 2 Stunden im Luftstrome auf 100° erhitzt. Um die Oberfläche des Lecithins zu vergrößern, waren in den Destillationskolben Bimssteinstückchen gegeben. Mittels einer Wasserstrahlpumpe wurde der Kolben evakuiert und dann die Lecithin-Emulsion eingesogen, sodaß sie ganz fein durch die Bimssteinstückchen verteilt war.

Dann wurden dieselben 5 g Lecithin nach erneutem Zusatz von Wasser weitere 2 Stunden auf 100° erhitzt.

Weitere 5 g Lecithin wurden erst eine Stunde mit ultraviolettem Licht bestrahlt, nachdem sie vorher mit ungefähr 125 ccm Wasser zur Emulsion angerührt waren. Die bestrahlte Emulsion wurde nach der Verdünnung mit Wasser wie bei dem ersten Versuch in den Kolben gesogen und 2 Stunden auf 100° erhitzt. Bei allen Versuchen konnte kein Unterschied festgestellt werden. Die ammoniakalische Silberoxydlösung färbte sich während der Destillation und wurde nach dem Erhitzen auf 50° und einigem Stehen dunkelbraun bis schwarz. In der Vorlage G war jedesmal ein schwacher Silberspiegel vorhanden; doch waren diese Erscheinungen bei den ersten Versuchen wegen der höheren Destillationstemperatur stärker.

Erhitzung von Nuclein.

Zu den ersten Versuchen wurden 25 g, zu den letzten 10 g Nuclein mit je 300 ccm Wasser vermischt und 2 Stunden im Luftstrome auf 100° erhitzt. Ebenso wurden 10 g Nuclein, die vorher 1 Stunde mit ultraviolettem Licht bestrahlt worden waren, behandelt. Die Lösung in den Vorlagen blieb klar; ein Spiegel in Vorlage G war nicht vorhanden. Nach dem Erwärmen der ammoniakalischen Silberoxydlösung auf 50° trat nach kurzem Stehen eine kräftige Braunfärbung ein, während sich in der

Flüssigkeit eine geringe Menge abgeschiedenen Silbers zeigte. Bei den Destillationen waren die Erscheinungen die gleichen. Die verwendeten Stoffe hatten folgenden Gehalt:

	Wasser	Stickstoff	Phosphor in organischer Bindung	Asche
Lecithin	13,18 %	1,85 %	1,407 %	2,88 %
Nuclein	1,28 „	12,40 „	0,912 „	3,10 „

Je 100 g lieferten:

Tabelle 14.

Versuch	Nähere Angaben		Phosphorsäure (P_2O_5) mg	Reduziertes Silber (Ag) mg	Formaldehyd (HCHO) mg	Barium, gebunden durch die aus Aldehyden entstandenen Säuren: Flüchtige Säuren: Ameisensäure mg	Essigsäure mg	Buttersäure mg	Nichtflüchtige Säuren mg
				Lecithin.					
1	10 g mit 500 ccm Wasser 3 Std. auf 101—102° erhitzt	Erste Erhitzung	0	60,0	?	?	620,0		150,0
		Zweite „	13,0	45,0	8,9	14,0	96,5	26,5	251,0
2	5 g mit 250 ccm Wasser 2 Std. auf 100° erhitzt	Unbestrahlt							
		Erste Erhitzung	0	90,4	4,0	5,9	119,0		272,0
		Zweite „	0	75,2	2,6	3,9	110,0		107,6
		Bestrahlt	0	90,4	4,0	5,9	113,0		230,0
				Nuclein.					
3	10 g mit 300 ccm Wasser 2 Std. auf 100° erhitzt	Unbestrahlt							
		Erste Erhitzung	0	26,4	0	0	29,0		41,6
		Zweite „	0	Spur?	0	0	23,0		24,0
		Bestrahlt							
		Erste Erhitzung	0	31,1	0	0	29,5		30,0
		Zweite „	0	15,0	0	0	35,0		24,0

Die Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen des ersten und zweiten Erhitzens von Lecithin müssen wohl darauf zurückgeführt werden, daß beim ersten Versuch die doppelte Menge (10 g) 3 Stunden lang, beim zweiten Versuch nur 5 g Lecithin 2 Stunden lang erhitzt wurden. Zudem war die Temperatur beim ersten Versuch höher als beim zweiten. Im übrigen treten zwischen Lecithin und Nuclein deutliche und übereinstimmende Unterschiede auf. Das Lecithin spaltet beim Erhitzen auf 100° mit Wasser stets geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen Formaldehyd, mehr sonstige reduzierende flüchtige Aldehyde, ferner beim Erhitzen über 100° (101—102°) auch eine geringe Menge flüchtiger Phosphorverbindungen ab, während beim Nuclein unter gleicher Behandlung kein Formaldehyd, kein flüchtiger Phosphor und sonstige flüchtige reduzierende Stoffe nur in bedeutend geringerer Menge auftreten. Die einstündige Bestrahlung hat auch bei diesen beiden Verbindungen in diesem Verhalten keinerlei Änderung hervorgerufen.

5. Fructose und Glykose.

Beim Erhitzen von je 10 g Fructose (E. Merck, Lävulose syrupförmig) und 10 g Glykose mit je 250 ccm Wasser konnte bei zweistündigem Erhitzen auf 100° bei Fructose in der ammoniakalischen Silberoxydlösung eine schwache Reduktion, bei Glykose dagegen eine solche nicht festgestellt werden. Da jedoch bei Fructose ebenso wenig wie bei Glykose flüchtige Abspaltprodukte nachgewiesen werden konnten, wird die schwache Reduktion wohl auf Verunreinigung der Fructose zurückzuführen sein.

D. Prüfung von Nahrungsmitteln auf flüchtiges Ammoniak.

Da bei dem bisher angewendeten Verfahren eine Prüfung auf flüchtiges Ammoniak beim Erhitzen der Nahrungsmittel nicht möglich war, so wurden hierüber noch besondere Versuche in der Weise angestellt, daß die Nahrungsmittel und einige organische Stickstoffverbindungen in einem Kolben zwei Stunden mit Wasser auf 100° erhitzt und die entwickelten Dämpfe und Gase unter Abänderung der Abfangvorrichtung nur auf Ammoniak untersucht wurden. Zur Reinigung des durchgeleiteten Luftstroms diente eine Waschflasche mit Kalilauge und ein Turm mit Bimssteinstückchen, die mit verdünnter Schwefelsäure getränkt waren. Der Kolben mit dem Untersuchungsgegenstand wurde wie sonst im Paraffinbade erhitzt und mit einem Kühler verbunden. An diesen schloß sich zunächst eine Peligot-Röhre mit 30 ccm Kalilauge (1 : 1), daran ein Turm mit Natronkalk und hieran eine Peligot-Röhre mit 25 ccm 0,1 N.-Schwefelsäure.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 15.

		Wasserzusatz ccm	Ammoniak mg		Angew. Subst. g	Wasserzusatz ccm	Ammoniak mg
Milch (1 l)	Erste Erhitzung	0	0	Möhren	1000	1000	0
	Zweite „	100	0	Weißkohl	550	500	0
	Dritte „	200	0	Asparagin	10	250	0
Fleisch (1 kg)	frisch	400	0	Lecithin	10	250	0
	gefault	600	1	Nuclein	10	250	0

Hiernach tritt bei Milch selbst bei dreimaligem Erhitzen derselben Probe auf 100° bezw. 102° (beim 2. und 3. Erhitzen) während zwei Stunden kein Ammoniak auf und bei Fleisch erst nach Fäulnis, wie das schon öfter festgestellt ist[1]).

Man kann hiernach annehmen, daß beim zweistündigen Erhitzen von frischen Nahrungsmitteln kein flüchtiges Ammoniak abgespalten wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

1. Durch Anwendung von Preßsäften an Stelle der zerkleinerten und mit Wasser vermischten Nahrungsmittel, sowie durch Anwendung von 5 und 10%-igen Kochsalzlösungen an Stelle von Wasser lassen sich zwar mehr flüchtige Stoffe gewinnen, indes ist dieses Mehr nicht so erheblich, daß diese Abänderungen allgemein empfohlen werden können, weil sich nur bei wasserreichen festen Nahrungsmitteln natürliche Preßsäfte gewinnen und Salzlösungen sich nicht bei allen Nahrungsmitteln ohne chemische Einwirkung anwenden lassen.

[1]) Vergl. u. a. J. Tillmans und R. Otto, Diese Zeitschrift 1924, **41**, 25.

2. Durch Vorlage von ammoniakalischer Silberoxydlösung in vier mit mehreren Kugeln versehenen Peligot-Rohren, von denen das dritte sogar auf 50—60° nach bisheriger Ausführung erwärmt wird, werden nicht alle reduzierenden flüchtigen Stoffe oxydiert bezw. gebunden; denn wenn man im vierten Absorptionsrohre statt ammoniakalischer Silberoxydlösung eine kaliumhydroxydhaltige Wasserstoffsuperoxydlösung vorschaltet, so finden sich in diesem noch beachtenswerte Mengen gebildeter organischer Säuren. Wenn man dieses Rohr gleichzeitig mit dem dritten auf 50—60° erwärmt, so kann man sicher sein, daß nur mehr geringe Mengen flüchtiger Stoffe sich der Oxydation entziehen.

3. Die aus Aldehyden sich bildenden flüchtigen organischen Säuren bestehen in der Regel aus einem schwankenden Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, während unter den nichtflüchtigen Säuren zwei verschiedene unterschieden werden konnten, von denen die eine zweibasisch sein muß und anscheinend ein dem der Malonsäure naheliegendes Molekulargewicht besitzt, während die andere eine einbasische Säure ist, die ein der Valeriansäure naheliegendes Molekulargewicht zu besitzen scheint.

4. Durch Erhitzen mehrerer frischen Nahrungsmittel und einiger isolierten Stickstoffverbindungen mit Wasser auf 100° — bei Milch und Fleisch auf 101 bis 102° — konnte flüchtiges Ammoniak nicht nachgewiesen werden.

5. Beim Kochen der Nahrungsmittel geht, wie schon früher mehrfach nachgewiesen ist, ein erheblicher Teil der abspaltbaren flüchtigen Stoffe in das Kochwasser über. Aber auch dort, wo letzteres wie bei Gemüsen (Möhren, Weißkohl) nicht abgegossen, sondern mit eingekocht wird, wird ein erheblicher Teil der abspaltbaren Stoffe (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Formaldehyd) mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, während sich die reduzierenden Stoffe, welche keine flüchtigen Säuren liefern, in den Kochrückständen ansammeln.

6. Selbst das Trocknen der Nahrungsmittel bei niedriger Temperatur (50—60°) ruft Veränderungen in der Abspaltung der flüchtigen Stoffe hervor:

a) Die leicht flüchtigen Bestandteile, wie Kohlensäure und Formaldehyd, werden zum Teil schon bei 50°—60° verflüchtigt, während die schwer flüchtigen Aldehyde und reduzierenden Stoffe sich im Trockenrückstand ansammeln.

b) Auch die flüchtigen Schwefelverbindungen verhalten sich verschieden. Bei Möhren und Äpfeln, die vor wie nach der Einlagerung bezw. Einkellerung in frischem Zustande durch Erhitzen auf 100° keine oder nur geringe Mengen Schwefelwasserstoff und Mercaptan abspalten, werden diese durch das Vortrocknen vermehrt, bei Weißkohl dagegen, der in frischem Zustande durch Erhitzen auf 100° größere Mengen hiervon abgibt, vermindert. Ähnlich verhalten sich Nahrungsmittel mit flüchtigen Phosphorverbindungen.

Man muß daher annehmen, daß die labilen Verbindungen mit abspaltbaren Stoffen in den Nahrungsmitteln in verschiedenen Kondensationsstufen, in einer lockeren und einer fester gebundenen Form vorkommen.

7. Beim Einmieten (Möhren) und Einkellern (Äpfel) gehen ähnliche Veränderungen vor sich wie beim Trocknen. Die flüchtigen Schwefelverbindungen sind nach viermonatigem Lagern so gut wie ganz verschwunden. Kohlensäure und Formaldehyd nehmen auch hierbei ab, während sich die schwerer flüchtigen Aldehyde ansammeln.

8. Das Einsäuren (Weißkohl) hat andere Änderungen zur Folge als die trockene Aufbewahrung. Flüchtiger Schwefelwasserstoff ist noch reichlich, Mercaptan in geringem Grade erhalten geblieben. Die prozentuale Abnahme an leicht flüchtigem Formaldehyd ist geringer, die Zunahme an schwer flüchtigen Aldehyden größer als bei der trockenen Aufbewahrung von Möhren und Äpfeln. Die Einsäuerung scheint daher den Zerfall komplexer Verbindungen in höherem Grade aufzuhalten als die trockene Aufbewahrung.

9. Einige in Nahrungsmitteln vorkommenden chemischen Verbindungen verhalten sich je nach ihrer Konstitution beim Erhitzen mit Wasser auf 100° verschieden.

a) Malonsäure zerfällt hierbei, wie zu erwarten war, glatt in Essigsäure und Kohlensäure. Malein- und Fumarsäure zeigen keine Abspaltung.

b) Ölsäure und Stearinsäure verhalten sich wesentlich verschieden. Von beiden Säuren gehen beim Erhitzen mit den Wasserdämpfen geringe Mengen der natürlichen Säuren mit über, bei der ungesättigten Ölsäure treten aber stets gleichzeitig reduzierende Stoffe auf; bei der Stearinsäure konnten dagegen keinerlei reduzierende Stoffe im Destillat festgestellt werden. Unter den aus Ölsäure gebildeten flüchtigen Fettsäuren im Destillat wurde Ameisensäure stets nur in sehr geringer Menge beobachtet, dagegen konnte bei 10-stündigem Erhitzen der Ölsäure deutlich und in größeren Mengen Buttersäure festgestellt werden. Das Destillat von Stearinsäure war hiervon frei und zeigte auch sonstige flüchtige Säuren in wesentlich geringerer Menge.

c) Cholesterin und Ergosterin zeigen beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Durchleiten von Luft ebenfalls deutliche Unterschiede. Das Cholesterin spaltet bei dieser Behandlung wesentlich mehr reduzierende Stoffe ab als das Ergosterin. Unter den aus den flüchtigen Stoffen gebildeten Säuren konnte, wenn auch nur in sehr geringer Menge, stets deutlich Ameisensäure nachgewiesen werden.

Die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht übt bei beiden Sterinen keinen Einfluß auf die Abspaltung von flüchtigen Stoffen aus, in Übereinstimmung mit den von Windaus und Pohl erhaltenen Ergebnissen, wonach beide Sterine durch ultraviolette Bestrahlung keinerlei Änderung in ihren chemischen Eigenschaften erfahren.

d) Lecithin und Nuclein. Das Lecithin spaltet bei zweistündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° Formaldehyd und mehr sonstige reduzierende flüchtige Aldehyde ab, ferner beim Erhitzen auf 101—102° auch eine geringe Menge flüchtigen Phosphors (bezw. Phosphorverbindungen), während beim Nuclein unter gleicher Behandlung kein Formaldehyd, kein flüchtiger Phosphor und sonstige flüchtige reduzierende Stoffe in bedeutend geringerer Menge auftreten.

Eine einstündige Bestrahlung mit ultraviolettem Licht hat auch bei diesen beiden Verbindungen keine Veränderung in ihrem Verhalten hervorgerufen.

Lebenslauf.

Am 14. Dezember 1901 wurde ich als Sohn des Ingenieur Julius Kracht in Sterkrade geboren. Dort absolvierte ich das Realgymnasium und bestand im Frühjahr 1922 die Reifeprüfung. Ich ging dann nach Jena, um Chemie zu studieren. Nach 4 Semester in Jena verbrachte ich das S.-S. 1924 in Leipzig und war vom W.-S. 1924/25 ab in Münster immatrikuliert. Im Sommer 1925 bestand ich das erste und im Sommer 1926 des zweite chemische Verbandsexamen und die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker. Darauf widmete ich mich der Doktorarbeit unter Leitung der Herren Geheimrat Prof. Dr. König und Prof. Dr. Bömer, denen ich für Ihre Anregungen besonderen Dank schulde. Am 14. Februar 1928 bestand ich das mündliche Doktorexamen.

Ernst Kracht.